

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

XXXVI. ÉVFOLYAM 1930.

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930

# TARTALOMJEGYZÉK

A kiadvány szerkesztésében részt vevők

I. A magyar nyelv története	1-10
II. A magyar nyelv jelenlegi állása	11-20
III. A magyar nyelv jövője	21-30
IV. A magyar nyelv szerepe a kultúrában	31-40
V. A magyar nyelv szerepe a gazdaságban	41-50
VI. A magyar nyelv szerepe a társadalomban	51-60
VII. A magyar nyelv szerepe a tudományban	61-70
VIII. A magyar nyelv szerepe a művészetben	71-80
IX. A magyar nyelv szerepe a sportban	81-90
X. A magyar nyelv szerepe a közéletben	91-100
XI. A magyar nyelv szerepe a nemzetiségben	101-110
XII. A magyar nyelv szerepe a világban	111-120



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XXXVI. évfolyam 1930.

## TARTALOM.

	Oldal
Cholnoky László: Analytikai és praeparatív vizsgálatok a capsanthinról	11, 17
Dubovitz Hugó: Egyszerű módszerek a tiszta palmitin- és sztearinsavak tetszőleges mennyiségben való készítésére	153
— Einfache Methoden zur Reindarstellung von Palmitin- und Stearinsäure in beliebig grossen Mengen	156
Erdey-Grúz Tibor: A hidrogén két módosulata	4
Földi Zoltán: Az alifás kettőskötés új reakciója	169
Faltin Ernő: lásd Gróh Gyula.	
Gerecs Árpád: Adatok a barbaloin ismeretéhez	121, 137
— Zur Kenntnis des Barbaloins	142
Goll György: lásd Hatos Géza.	
Gróh Gyula és Faltin Ernő: A benzol mennyiségi meghatározása alkoholos oldatokban	156
— Quantitative Bestimmung des Benzols in alkoholischen Lösungen	159
Hanák Mária: Abszorpciós-spektrum vizsgálatok	83, 102, 131, 142, 164, 177
— Untersuchungen über die Absorptions-spektra der Aminosäuren und der Verbindungen der Aminosäuren mit Aldehyden	179
Hatos Géza és Goll György: Hidrogénion-koncentráció meghatározása fázishatáros kombinációval, különös tekintettel a talajvizsgálatokra	33
— Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels der Haber-Klemensiewicz'schen Glaskette mit besonderer Rücksicht auf die Bodenuntersuchungen	39
Jelentés a szakosztály üléseiről	32, 88, 104, 184, 200
Karácsonyi-László: Újabb módszer a kenyér duzzadási képességének mérésére	5
Kiss Árpád: Ionreakciók chemiai kinetikája	49
— Über den Mechanismus der Ferri-Jodionenreaktion	59
Koczka Gyula: A földfémek halogénjeinek ultraibolya abszorpciója	73
— Die ultraviolette Absorption der Erdalkalihalogenide	76



	Oldal
Könyvismertetés ... ..	119, 152, 200
Közlemények a kir. József-műegyetem elektrochemiai labora- tóriumból:	
I. Kis rézmennyiségek elektroanalitikai meghatározása salétromsavas közegből ... ..	129
II. Leclanché-típusú szárazelemek sarokfeszültségének és kapacitásának javítása ... ..	160
Lengyel Béla: Új módszer két fázis határpotenciáljának mérésére ... ..	89, 105
— Eine neue Methode zur Messung von Phasengrenz- potenzialen... ..	110
Mauthner Nándor: Az acetosyringon szintézise ... ..	1
— Die Synthese des Acetosyringons... ..	3
— A glükoacetosyringon és a glükosyringaaldehyd szintézise ... ..	191
— Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Gluco- syringaaldehyds ... ..	195
— Vizsgálatok a $\gamma$ -resorcyilsavról ... ..	196
— Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorcyssäure ... ..	198
Páskuj József: Az arzén térfogatos meghatározása növény- védelmi szerekben ... ..	76, 95
— Újabb adatok az arzén biochemiai hatásának isme- retéhez ... ..	111
— Neue Beiträge zur Kenntnis der biochemischen Wir- kung des Arsens ... ..	118
Schmid Dezső: A spektroszkópiai izotop-meghatározásokról ... ..	185
Szebellédy László: Az ötvegyértékű antimon jodomet- riás meghatározása ... ..	25
— Über die jodometrische Bestimmung des fünfwertigen Antimons ... ..	29
— A vas meghatározása kaliumbichromáttal ... ..	40
— Über die Bestimmung des Eisens mit Kaliumbichromat ... ..	44
Takács Erzsébet: Kinetikai vizsgálatok a jód- és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról ... ..	29, 45, 61
— Kinetische Untersuchungen über die Addition des Jods und der Eruksäure und über die Solvation des Jods ... ..	72
Zechmeister László és Tuzson Pál: A görögdinnye festéke ... ..	180



4125

$\frac{8}{1934}$   
MAGYAR

# CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK  
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. JANUÁR

✓ XXXVI. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930

## TARTALOM.

	Oldal
<i>Mauthner Nándor</i> : Az acetosyringon szintézise . . . . .	1
— Die Synthese des Acetosyringons . . . . .	3
<i>Erdey-Grúz Tibor</i> : A hydrogen két módosulata . . . . .	4
<i>Vitéz dr. Cholnoky László</i> : Analytikai és praeparativ vizsgálatok a capsanthinról . . . . .	11

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

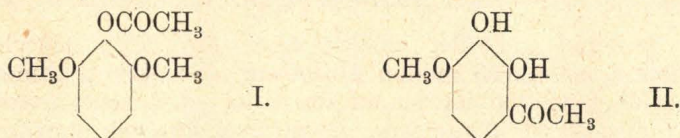
1930. JANUÁR

1. FÜZET.

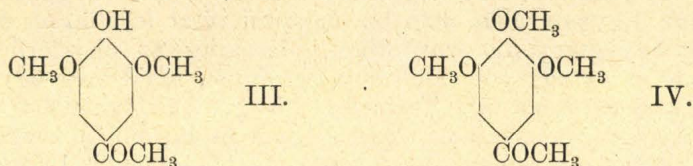
## Az acetosyngon szintézise.<sup>1</sup>

*Mauthner Nándor-tól.*

Rövid ideje ismerttettem<sup>2</sup> az acetyl-dimethylpyrogallolnál (I.) fellépő acylvándorlást, amidőn az acylgyök a benzolmagba vándorol, miközben az egyik methylgyök is lehasad és monomethylgallacetophenon (II.) képződik:



Időközben a különböző phenolok acetylszármazékain fellépő atomvándorlásról egy részletes tanulmány jelent meg *Rosenmund és Schnurr*-tól.<sup>3</sup> A fentebbi kutatók megállapítják kísérleteikből, hogy az acylgyök vándorlása kizárólag *o* és *p* állásba történik. Az acetyl-dimethylpyrogallolnál fellépő acylgyökvándorlásnak tanulmányozása kimutatta, hogy az acylgyök vándorlása egyes kivételes esetekben meta állásba is történhetik. E kutatók ajánlják, hogy oldószer gyanánt nitrobenzolt alkalmazzunk és az atomvándorlás létesítésére aluminiumchloridot találtak igen alkalmasnak. E megfigyelések alapján, előző kísérleteimtől eltérőleg, amelyeknél az acylgyök vándorlásának kiváltására zinkchloridot alkalmaztam, újabban vizsgálat tárgyává tettem a fentebbi kísérleti körülményeket. E kísérletek kimutatták, hogy az acetyl-dimethylpyrogallol nitrobenzolos oldata aluminiumchlorid hatására az acylgyök egész más módon helyeződik át, mint a zinkchloriddal végzett kísérleteknél. Ebben az esetben az acylgyök hydroxylgyökhöz para állásba vándorol és 3,5-dimethoxy 4-oxyacetophenon (III.) képződik.



<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter tudományegyetem II. sz. vegytani intézetében készült dolgozat. Szerző előadta a kémiai szakosztály 1929. évi október hó 29-én tartott ülésén.

<sup>2</sup> Math. és Term. tud. Ért. 1928; Journ. für prakt. Chemie 118, 314 (1928).

<sup>3</sup> Ann. der Chemie 460, 56 (1928).



E vegyületet röviddel ezelőtt *Robinson* és *Brandley*<sup>1</sup> szintén előállították, egész más úton, a syringasavból kiindulva. *Karrer* és *Widmer*<sup>2</sup> nemrégén azt találták, hogy sok anthocyanidin a hidrolitikus szétbontáskor egyik komponens gyanánt syringasavat létesít. Ez okból a 3,5-dimethoxy 4-oxyacetophenon nagy érdekléssel bír, mert e vegyületnél a két methoxygyök és a hydroxylcsoport ugyanazon állásban vannak, mint a syringasavnál és így különböző ugyanazon helyzetű substituenseket tartalmazó vegyületek szintézisére alkalmas. *Ájánlom e keton célszerű elnevezésére az acetosyringon nevet.*

E keton szerkezetét azáltal lehetett bizonyítani, hogy a vegyületet jódmethyllel methylezve trimethylgallacetophenont (IV.) létesít, amely vegyületet már régebben előállítottam<sup>3</sup> és amely vegyületnek a szerkezete a gallussavból kiinduló szintézise folytán biztosan megállapított.

### Kísérleti rész.

#### *Acetosyringon.*

A fentebbi vegyület előállításához szükséges acetyl-dimethylpyrogallolt a következő módon állítottam elő: 41·6 g dimethylpyrogallolhoz 50 g acetylchloridot adtam és az első heves reakció után még egy órahosszat hevítettem visszafolyó hűtővel olajfürdőben 80 C°-ra. Ezután a reakcióelegyet vákuumban desztilláltam. A termék 150—151 C°-n megy át 12 mm nyomás alatt és a szedőben szintelen kristálytömeggé dermed. Az atomvándorlás eszközlésére 20 g acetyl-dimethylpyrogallolt feloldottam 100 g vízmentes nitrobenzolban. Jeges vízzel való hűtés közben egy félóra lefolyása alatt hozzáadagoltam 12 g finomra porított alumíniumchloridot. Az oldatot jól összeráztam és hőmérsékletét 2—3 C° között tartottam. A reakcióelegyet ezután 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten állni hagytam. Ezután a folyadékot lassan sok jégre öntöttem, 160 cm<sup>3</sup> 20%-os sósavval elegyítettem és 20 percig vízfürdőn hevítettem. A lehült oldatot kétszer 350 cm<sup>3</sup> aetherrel kivontam. Az aetheres oldatot kétszer 125 cm<sup>3</sup> 7%-os nátronlúggal átráztam, miközben a nátronlúg egy kristálytömeggé dermed meg, mely víz hozzáadására teljesen feloldódik. Ezután hűtés közben 80 cm<sup>3</sup> 20%-os sósavval megsavanyítottam az oldatot, kétszer 500 cm<sup>3</sup> aetherrel kivontam és az aetheres oldatot vízmentes nátriumsulfáttal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó oldatot porcelláncsészébe öntöttem, amikor a kristályosodás hamar megindul. Egynapi állás után az olajszerű részt leöntöttem és a kristályokat agyagtányéron szárítottam. Másnapig az olajszerű anyalúg beszáradt és az anyagot előbb sok ligroinból, majd még egyszer vízből kristályosítottam át. Termelés 1·5 g. Az így nyert terméket ezután 10 mm nyomás alatt desztilláltam és ligroinból kristályosítottam át. 3·910 mg anyag adott 8·800 mg CO<sub>2</sub>-ot és 2·215 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján számított értékek: C = 61·2%, H = 6·1%.

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc. 15. 64. (1928).

<sup>2</sup> Helv. chim. Acta 10. 5. (1927).

<sup>3</sup> Math. és Termtud. Ért. 29. köt.; Journ. für prakt. Chem. 82, 275 (1910).



Kísérletileg talált értékek:  $C = 61.38\%$ ,  $H = 6.31\%$ .

A desztilláció útján tisztított termék  $122-123^\circ\text{C}$ -on olvad, tehát néhány fokkal magasabban, mint azt nemrég az irodalomban ismertették. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, jégecetben és benzolban. Hideg ligroinban a termék nehezen oldódik, könnyen melegben. A vegyület tömény kénsavban sárga színnel oldódik. A termék alkoholos oldatát vaschlorid zöldeskék színre festi.

A keton jellemzésére a p. nitrophenylhydrazon nagyon alkalmas. 1 g ketont feloldottam  $20\text{ cm}^3$   $50\%$ -os ecetsavban és 1 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas ( $20\text{ cm}^3$   $50\%$ -os) oldatát elegyítettem hozzá. Rövid hevítés után a hydrazon kiváltott és további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam. A hydrazon  $189-190^\circ\text{C}$ -on olvad.

4.355 mg anyag adott  $0.5223\text{ cm}^3$  nitrogént ( $21^\circ\text{C}$ , 720 mm).

A  $C_{16}H_{17}O_5N_3$  képlet alapján számított érték  $N = 12.68\%$ .

Kísérletileg talált érték:  $N = 13.01\%$ .

A vegyület könnyen oldódik meleg alkoholban, jégecetben és benzolban, nehezen meleg ligroinban. A vegyület szerkezetének megállapítása céljából a terméket alkoholos-lúgos közegben jódmethyllel metiláltam. 0.5 g ketont feloldottam  $30\text{ cm}^3$  methylalkoholban, 10 g jódmethylt adtam hozzá és ezután 0.2 g káliumhydroxidot kevés methylalkoholban oldva. Az oldatot négy óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem, azután az alkoholt ledesztilláltam. A visszamaradó terméket aetherben oldottam és híg nátronlúggal átráztam. Az aether lepárlása után visszamaradó termék összes tulajdonságaiban azonosnak bizonyult az általam 18 év előtt feltalált<sup>1</sup> trimethylgallacetophenonnal. 0.5 g ketont  $10\text{ cm}^3$   $50\%$ -os ecetsavban oldottam és 0.5 g p. nitrophenylhydrazin ecetsavas oldatával elegyítettem. Rövid hevítés után a hydrazon kiváltott és további tisztítás céljából alkoholból átkristályosítottam.

3.480 mg anyag adott  $0.3969\text{ cm}^3$  nitrogént (719 mm,  $20^\circ\text{C}$ ).

A  $C_{17}H_{19}O_5N_3$  képlet alapján számított érték:  $N = 12.17\%$ .

Kísérletileg talált érték:  $N = 12.40\%$ .

A vegyület  $195-196^\circ\text{C}$ -on olvad, mint azt előzőleg ismertettem. E kísérlet által biztosan megállapítottam, hogy a vándorlaskor az acylgyökök a hydroxylcsoporthoz para állásba lépett.

E vizsgálatot különben folytatom.

### Die Synthese des Acetosyringons.

Vor kurzem<sup>1</sup> theilte ich eine Untersuchung über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol mit, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung eines Methyls ein Monomethylgallacetophenon entsteht. Inzwischen ist eine ausführliche Untersuchung über die Wanderung der Acyle bei verschiedenen Acetyl-derivaten von Phenolen von *Rosenmund* und *Schnurr* erschienen. Diese Forscher stellten auf Grund ihrer Versuche fest, dass die Wanderung ausschliesslich in die o. oder p. Stellung erfolgt. Die Untersuchung der Wanderung des Acyls beim Acetyldimethylpyrogallol zeigte jedoch, dass das Acyl in Ausnahmefällen auch in die m. Stellung wandern kann. Jene Forscher empfehlen als Lösungsmittel Nitrobenzol und zur Einleitung der Umlagerung Aluminiumchlorid. Demzufolge

<sup>1</sup> Loc. cit.

<sup>2</sup> Literaturangaben im ungarischen Text.



untersuchte ich auch den Verlauf der Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols anstatt wie früher mittels Zinkchlorid unter den oben mitgeteilten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, dass das Acetyldimethylpyrogallol in Nitrobenzol durch Aluminiumchlorid in ganz anderem Sinne umgelagert wird als durch Zinkchlorid: das Acyl geht in die p. Stellung zum Hydroxyl und es entsteht das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon, eine Verbindung, die vor kurzen auch von *Robinson* und *Bradley* von den Syringasäure ausgehend dargestellt worden ist. *Karrer* und *Widmer* haben vor kurzem gefunden, dass mehrere Anthocyanidine bei der hydrolytischen Spaltung als eine Komponente Syringasäure liefern. Das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon ist insofern von Interesse, als es die Hydroxyle und die beiden Methoxyle an denselben Stellen enthält, wie die Syringasäure, und sich für die Synthese von verschiedenen Körpern mit derselben Substituentenstellung eignet. Ich schlage vor, dieses Keton Acetosyringon zu nennen. Die Konstitution dieser Verbindung könnte auch mit Sicherheit bestimmt werden, da das Keton durch Alkylierung mittels Jodmethyl das Trimethylgallacetophenon lieferte; eine Verbindung, die ich schon von längerer Zeit entdeckt habe und deren Konstitution durch die von der Gallussäure ausgehenden Synthese gesichert ist.

Ausführlicher im Journ. für prakt. Chemie [2] 121, 255 (1929).

F. Mauthner.

## A hydrogen két módosulatáról.

*Erdey-Grúz Tibor-tól.*

Az új quantumelmélet<sup>1</sup> értelmében a színeképek sajátosságai arra mutatnak, hogy a hydrogenatom magja (a „proton“) épenúgy, mint az elektronok, egyéb mozgásokon kívül saját tengelye körül is forog. E forgás következtében minden egyes proton (és elektron) kis mágnesnek tekinthető. Az elmélet szerint a protonok (és elektronok) e saját-forgása csak kétféleképpen történhet, mely két lehető forgásálláspontban a „magnágnesek“ (ill. „elektronmagnészek“) mágneses nyomatéka ellentétesen egyenlő egymással. A mag- (ill. elektron-) mágnesek tengelyei tehát e két esetben párhuzamosak egymással, polusaik azonban ellenkező irányba mutatnak, vagyis a mag a két esetben egyenlő sebességgel, de ellentétes irányban forog ugyanazon tengely körül.

A hydrogen sávok színeképe *Heisenberg*<sup>2</sup> és *Hund*<sup>3</sup> szerint két különféle hydrogenmolekulától származik. E kétféle hydrogenmolekula modellje abban különbözik egymástól, hogy az egyikben a két hydrogenatommag forgása által létrejött két magnágnes egymással párhuzamos, a másikban pedig antiparallel helyzetű.

Hasonló eredményre jutott a hydrogengáz fajhőjének alacsony hőmérsékleten észlelt változása alapján *Dennison*<sup>4</sup> is.

A testek fajhője a testek energiatartalmának növekedése akkor, ha a hőmérséklet egy fokkal emelkedik. A kétatomos molekulákat képező gázok energiatartalma lényegében (ha a molekula belső ener-

<sup>1</sup> Az új quantumelmélet, vagyis a Schrödinger-féle hullámmechanika és a Heisenberg-féle quantummechanika ismertetésére, mely elméletek az atomfizikát új alapokra fektették, itt nem térhetünk rá. Az eddigi eredmények rövid és világos összefoglalását l. pl. A. Haas: *Materiewellen u. Quantenmechanik* (Leipzig 1929) valamint ugyane szerző *Quantenchemie* (Leipzig 1929) c. műveiben.

<sup>2</sup> W. Heisenberg: *Zeitschr. f. Phys.* 41, 239. (1927).

<sup>3</sup> F. Hund: ugyanott 42, 93. (1927).

<sup>4</sup> P. M. Dennison: *Proc. Royal Soc. London, A.* 115, 483. (1927).



giájától eltekintünk) két részből tevődik össze: a molekulák haladó mozgásából származó kinetikus energiából és az egész molekula forgási energiájából. A haladó mozgás három, a kétatomos molekula forgómozgása két szabadsági fokkal<sup>1</sup> rendelkezik. A klasszikus kinetikus gázelmélet értelmében minden szabadsági fokra  $\frac{1}{2} RT$  cal energiatartalom, jut grammolanként. Kétatomos gázok energiatartalma ennek értelmében  $\frac{5}{2} RT$  cal molekulahője pedig (= fajhő szorozva molekulatömegszámmal)  $\frac{5}{2} R$  cal/fok, függetlenül a hőmérséklettől. Ez utóbbi érték, épen úgy mint az energiatartalom, két részből tevődik össze:  $\frac{3}{2} R$  a haladó mozgás energiájának növelésére szolgál (transzlációhő),  $\frac{2}{2} R$  pedig a forgási energiát növeli (rotációhő). Hydrogengáz esetében azonban ez elmélet alacsony hőmérsékleten nem egyezik a tapasztalattal.

A hydrogengáz fajhője alacsony hőmérsékleten *Eucken* mérései szerint csökken a hőmérséklet csökkenésével s körülbelül  $50^{\circ}$  abs. hőmérsékleten eléri a  $\frac{3}{2} R$  értéket s tovább nem változik.  $50^{\circ}$  abs. alatt a hydrogen tehát úgy viselkedik, mintha molekulái nem végeznének forgó, hanem csak haladó mozgást. Bár kétségtelen volt, hogy e jelenség magyarázatát a quantumelmélet alapján kell keresni, mégis a legújabb időkig nem sikerült olyan elméletet felállítani, mely a hydrogen fajhőjének a hőmérséklettel való változását a tapasztalattal pontosan megegyezően megmagyarázná.

*Dennison* volt az aki rámutatott arra, miszerint a hydrogen fajhőjének e változása abban leli magyarázatát, hogy a közönséges hydrogengáz két fajta hydrogenmolekula elegyből áll. E két hydrogenmódosulatot később *Bonhoeffer* és *Harteck* para- és orthohydrogennek nevezték. A parahydrogenben a két atommag mágneses nyomatéka antiparallel, az orthohydrogenben parallel helyzetű. A para- és orthohydrogenmolekulák forgási energiája különböző.

A quantumelmélet értelmében a molekulák forgási energiája nem lehet tetszőleges értékű. Csak azok a forgási állapotok lehetségesek, melyeknél a forgási energia ( $E_r$ ) értéke általában a következő egyenletnek felel meg:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 J} n(n+1), \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

hol  $h$  a Planck-féle elemi hatásquantum,  $J$  a molekula tehetetlenségi nyomatéka,  $n$  pedig az ún.  $n$ . quantumszám. A hydrogennél már most *Dennison* szerint úgy áll a dolog, hogy a paramódosulat csak az  $n=0, 2, 4, 6 \dots$  az orthomódosulat pedig csak az  $n=1, 3, 5, 7 \dots$  quantumszámoknak megfelelő forgási energiával bíró állapotokat veheti fel. A parahydrogen molekuláknál tehát előfordulhat, hogy nincs forgási energiájuk ( $n=0$ ), az orthohydrogenmolekuláknál azonban ez nem lehetséges.

A para- és orthohydrogennek nemcsak az energiatartalma különböző, hanem az energiatartalom különbözőképpen is változik a hőmérséklettel, vagyis a két módosulat „rotációhője” is különböző. Mivel a „transzlációhő” mindkét módosulathoz egyenlő,  $50^{\circ}$  abs.-nál magasabb

<sup>1</sup> A szabadsági fokok száma az illető rendszer helyzetét meghatározó független koordináták számát jelenti.



hőmérsékleten az ortho- és parahydrogen fajhője (=rotációhő + translációhő) eltér egymástól. *Dennison* quantumelméleti megfontolások alapján kiszámította az ortho- és parahydrogen rotációhőjét és ennek a hőmérséklettel való változását. Ez értékekből azután, tekintetbevéve a két módosulat elegyedési arányát, kiszámítható a közönséges hydrogen fajhője, mint a hőmérséklet függvénye. Az így nyert eredmény teljes mértékben megegyezik az *Eucken* és mások által kísérletileg meghatározott értékekkel.

A folyékony hydrogen Raman-effektusa is amellet szól, hogy a folyékony hydrogen két molakulafaj elegye.

Raman-effektus alatt a következő jelenséget értjük: ha folyadékon egyszínű (tehát egy éles színekp-vonalat szolgáltató) fényt bocsátunk keresztül, akkor, mint azt *Raman*<sup>1</sup> hindu fizikus kimutatta, a kilépő fény színekpében a besugárzott fény színekp-vonalán kívül több éles vonal lép fel. Ez utóbbi vonalaknak a besugárzott fény színekp-vonalától való távolsága, rezgésszámban kifejezve, független a besugárzott fényrezgésszámától (színétől) és csak a folyadék anyagi minőségétől függ.

A Raman-effektus a quantumelmélet értelmében onnan ered, hogy a folyadékba behatoló fény a folyadékmolekulák forgási állapotát valamint az atomok rezgési állapotát megváltoztatja. A fény az útjába eső molekulák egy részét gerjeszti, vagyis nagyobb energiátartalommal (nagyobb quantumszámmal) bíró állapotba viszi át. E közben természetesen a fény energiájának egy részét a kérdéses molekuláknak átadja, vagyis részben abszorbeálódik. E részleges abszorpció azonban a quantumelmélet értelmében nem úgy történik, hogy egyszerűen csökken a fény intenzitása, hanem úgy, hogy a fénynek az a része, mely részleges abszorpciót szenvedett megváltozott rezgésszámmal halad tovább.<sup>2</sup> Éspedig ha a fény a molekulának gerjesztés közben  $W$  energiát adott át (gerjesztési energia), akkor rezgésszáma az Einstein-féle aequivalencia-törvény értelmében

$$\Delta \nu = \frac{W}{h}$$

értékkel csökken, hol  $h$  a Planck-féle hatásquantumot jelenti. Tehát az eredeti rezgésszámú vonal mellett fellép egy  $\nu - \Delta \nu$  rezgésszámú vonal.

Megtörténhetik azonban az ellenkező eset is. Ha ugyanis a fény útjába egy már eleve gerjesztett molekula kerül, akkor ez átadhatja rezgési energiáját ( $W'$ ) a fénynek s így visszatérhet normálállapotába. A fény kérdéses részének rezgésszáma eközben

$$\Delta \nu' = \frac{W'}{h}$$

értékkel növekszik, vagyis az eredeti vonal mellett fellép egy  $\nu + \Delta \nu'$  rezgésszámú vonal is. Mivel a különböző quantumállapotoknak külön-

<sup>1</sup> C. V. Raman und K. S. Krishnan: *Nature* **121**, 501. (1928); C. V. Raman *Indian Journ. Physic.* **2**, 387. (1928).

<sup>2</sup> Helyesebben azoknak a fényquantumoknak az energiája [ $=h\nu$ ], melyek egy atomba „ütköztek” és azt gerjesztették, az ütközés következtében kisebb lesz [ $=h(\nu - \Delta \nu)$ ] vagyis a „fényquantumhoz tartozó” rezgésszám is kisebb lesz.



bőző gerjesztési energia felel meg, kedvező esetben egész sorozat ilyen kombinációs vonal észlelhető.

E  $\Delta \nu$  ill.  $\Delta \nu'$  rezgésszámkülönbségek tehát megfelelnek a molekula különböző energianívói energiakülönbségének. De ugyanezen energiakülönbségeknek felelnek meg a molekulák ultravörös színeképvonalai is. És valóban, Raman-nak valamint másoknak is számos esetben sikerült kimutatni, hogy a „Raman-vonalak” rezgésszámkülönbségei az illető anyag ultravörös vonalainak rezgésszámával.

Mc Lenan és Mc Leod<sup>1</sup> a folyékony hydrogen Raman-spektrumában két olyan vonalat találtak, mely a hydrogenmolekula forgási állapotának változásától származik. Az egyik Raman-vonal megfelel a 0 és a 3 quantumszámmal jellemzett forgási állapotok (energianívók) energiakülönbségének, a másik pedig az 1. és a 3. quantumállapot energiakülönbségének felel meg. Tehát a folyékony hydrogen két módosulat elegye: a molekulák egy része a 0 quantumszámmal, más része pedig az 1 quantumszámmal jellemzett állapotban van. Hogy ez valóban két különböző hydrogenmódosulat jelenlétét bizonyítja az kitűnik abból, hogy olyan Raman-vonal, mely a  $0 \rightarrow 1$  vagy a  $2 \rightarrow 3$  rotációs quantumállapot közötti átmenetnek felelne meg, nem fordul elő. Ez megfelel annak, hogy Dennison szerint az egyik hydrogenmódosulat csak a 0,2,4... a másik módosulat pedig csak az 1,3,5... quantumszámokkal jellemezett forgási állapotokat veheti fel.

A közönséges hydrogenben az ortho- és a paramódosulat egyensúlyban van egymással. Quantumelméleti megfontolások értelmében szobahőmérsékleten valamint annál magasabb hőmérsékleten a hydrogen-gáz 25% para- és 75% orthohydrogenből áll. Alacsonyabb hőmérsékleten az egyensúly a parahydrogen javára tolódik el (l. a táblázatot). Ha tehát közönséges hydrogent elég alacsony hőmérsékletre

A para- és orthohydrogen számított egyensúlyi koncentrációja különböző hőmérsékleten.

T. abs. fok	Parahydrogen %	Orthohydrogen %
21,2°	99,7	0,3
28,3	97,8	2,2
42,5	85,8	14,2
60,0	65,2	34,8
85,0	48,0	52,0
170,0	25,3	74,7

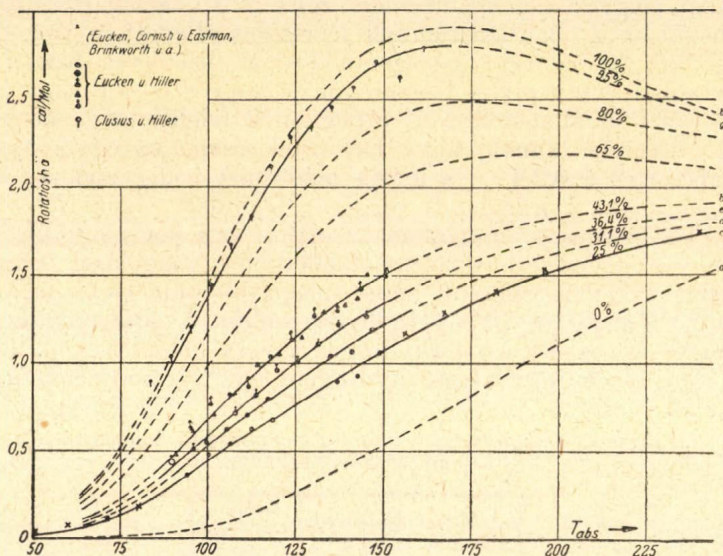
lehűtünk, akkor a két módosulat nincs többé egymással egyensúlyban. A két módosulat egymássá való átalakulása azonban oly lassan megy

<sup>1</sup> J. C. Mc Lenan and J. H. Mc Leod: Nature, 123, 160. (1929).



végbe (l. alább), hogy néhány óra alatt a közönséges hőmérsékleten fennálló elegyedési arány még igen alacsony hőmérsékletre lehűtött hydrogennél sem változik meg. A hydrogen fajhőjének alacsony hőmérsékleten való meghatározására végzett kísérleteknél (melyek néhány óráig tartanak) a két módosulat tehát nem volt egymással egyensúlyban. Hogy ennek ellenére is a mérések jól reprodukálható értékeket szolgáltatnak, annak az átalakulás lassúsága az oka. Mind e méréseknél a két módosulat keveredési aránya a szobahőmérsékletnek megfelelő s számításainál *Dennison* is ezt a keveredési arányt vette tekintetbe.

A mondottakból önként következik, hogy ha hydrogent hosszabb ideig tartunk alacsony hőmérsékleten, akkor fajhője idővel meg kell hogy változzék. Ez elméleti következtetést *Eucken* és *Hiller*<sup>1</sup> kísérleti vizsgálat alá vonták. Lényegileg ugyanazt az eljárást alkalmazták,



mint amellyel *Eucken* annak idején a közönséges hydrogen fajhőjét határozta meg,<sup>2</sup> csak hogy most, miután közvetlenül a kaloriméter megtöltése után meghatározták a fajhőt<sup>3</sup> különböző hőmérsékleten 70–80° abs.-tól felfelé, a mérést pár nap múlva megismételték, közben pedig a hydrogent állandóan 70° abs. hőmérsékleten és 50 atm. nyomáson tartották. A kísérletek eredményét a mellékelt ábra kihuzott görbéi mutatják. A pontozott görbék a *Dennison*-féle elmélet alapján számított rotációhőnek a hőmérséklettől való függését tüntetik fel, olyan hydrogengáz esetén melynek (hőmérséklettől független) parahydrogentartalma az egyes görbéken meg van adva. A *c* görbe a

<sup>1</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. B. 4, 142. (1929).

<sup>2</sup> L. pl. Handbuch d. Experimentalphysik Bd. VIII. (Leipzig 1929).

<sup>3</sup> A rotációhőt megkapjuk a fajhőből, ha ez utóbbiból  $\frac{3}{2}$  R-et levonunk.



közönséges hydrogen rotációhőjének a hőmérséklettel való változását mutatja. Hat napi állás után  $70^0$  abs. hőmérsékleten e gáz fajhője már észrevehetően megváltozott s a mérések a  $d$  görbe kihuzott részét szolgáltatták. Két hét multán pedig a rotációhőt és annak hőmérséklettel való változását az  $e$  görbe tünteti fel. A  $b$  görbe olyan hydrogenre vonatkozik, mely négy napon át állott  $70^0$  abs. hőmérsékleten és 180 atm. nyomáson platinaasbesttel mint katalizátorral érintkezésben.

*Eucken* és *Hiller* vizsgálatai tehát minden kétséget kizáróan bizonyítják, hogy a közönséges hydrogen két különböző fajhőjű módosulattól áll, melyek egyike alacsony hőmérsékleten átalakul a másikká. E kísérletek egyúttal quantitativ szempontból is igazolják a *Dennison*-féle elméletet, mert a megfigyelésekből származó pontok a kísérleti hibák határain belül rajta fekszenek az elméleti úton számított görbéken.

*Eucken* és *Hillerrel* egyidejűleg *Bonhoeffer* és *Harteck*<sup>1</sup> még egy lépéssel tovább jutottak, amennyiben sikerült nekik a parahydrogent practice tiszta állapotban előállítani és néhány fizikai sajátosságát megvizsgálni. *Bonhoeffer* és *Harteck* is a két hydrogenmódosulat fajhőjének különbözőségét használták fel az orthohydrogen parahydrogenné történő átváltozásának vizsgálatára. Csakhogy nem közvetlenül a fajhőt mérték, hanem a lényegesen egyszerűbben meghatározható hővezetőképességet, mely gázoknál arányos a fajhővel.

Tiszta (99,7%-os) parahydrogen a következő aránylag egyszerű eljárással állítható elő: quarcedényt adszorpciószénnel töltünk meg s vakuumban kiizítjuk. Kihűlés után közönséges hydrogent bocsátunk az edénybe, melyet először folyékony levegőbe, majd folyékony hydrogenbe helyezünk. Ha a hydrogen adszorpciójának befejeződése után rövid időközökben az abszorbeált hydrogenből leszivattyúzás útján próbákat veszünk, akkor azt találjuk, hogy az első próbák hővezetőképessége különböző, a 20 percnél hosszabb idő eltelte után vett próbák hővezetőképessége azonban egyenlő egymással. Tehát az adszorpciószén katalizáló hatása következtében 20 perc alatt beáll a két módosulat között az egyensúly, mikoris az elmélet szerint a folyékony hydrogen hőmérsékletén 99,7% parahydrogen van jelen (lásd előbbi táblázatot), vagyis az adszorpció befejezte után 20 perccel leszivattyúzott hydrogen 99,7%-ban parahydrogenből áll.

A folyékony hydrogen hőmérsékletén nyert parahydrogen közönséges hőmérsékletre felhevítve csak rendkívül lassan alakul vissza az egyensúlynak megfelelő részben orthohydrogenné. Az eddig észlelt átalakulások valószínűleg nem a homogen gáztérben, hanem az edény falainak katalizáló hatása alatt folynak le. *Wigner* elméleti alapon 300 évre becsüli az átalakulási reakció félidejét.  $1000^0$  körül azonban az egyensúly néhány másodperc alatt beáll a homogen gáztérben is. Alacsony hőmérsékleten a szén nagy mértékben katalizálja az átalakulást (ezen alapul a tiszta parahydrogen előállítása), közönséges hőmérsékleten pedig a finom eloszlású platina és palladium gyakorol erős katalizáló hatást.

<sup>1</sup> K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck: Zeitschr. f. phys. Chemie B. 4, 113. (1929).



*Bonhoeffer* és *Harteck* meghatározták a tiszta parahydrogen gőznyomását. A közönséges hydrogen forráspontján ( $20,39^{\circ}$  abs.), hol tehát ennek gőznyomása 760 mm, a kísérletek szerint a parahydrogen gőznyomása 787 mm, vagyis 27 mm-el nagyobb mint a közönséges hydrogené. Különböző para- és orthohydrogen-elegyekkel végzett kísérletek azt mutatták továbbá, hogy az elegyek gőznyomása arányosan változik a komponensek koncentrációjával. Ez alapon a közönséges ( $25\%$  p. +  $75\%$  o.) és a parahydrogen gőznyomásából kiszámítható, hogy  $20,39^{\circ}$  abs. hőmérsékleten a tiszta orthohydrogen gőznyomása 751 mm.

A practice tiszta parahydrogen *Clusius* és *Hiller*<sup>1</sup> által meghatározott fajhője szintén megfelel a Dennison-féle elméletnek (lásd ábra *g* görbe).

Az eddig tárgyalt fizikai sajátságokon kívül a parahydrogen sávós színe is eltér a közönséges hydrogenétől. A sávós színekép tudvalevőleg molekuláktól származnak s a sávokat egymáshoz igen közel eső vonalak alkotják. A közönséges hydrogen sávós színe jellemző, hogy az egymásután következő vonalak intenzitása változva nagyobb és kisebb. Parahydrogenben gazdag elegyek sávós spektrumában épen azok a vonalak erősek, melyek a közönséges hydrogennél gyengék és megfordítva. Ennek az az oka, hogy a sávós színekép minden második vonala a parahydrogentől, minden második pedig az orthohydrogentől származik. A közönséges hydrogenben, összetételének megfelelően az orthohydrogen vonalai erősebbek mint a parahydrogen vonalai, parahydrogenben dús elegyek esetén pedig megfordítva áll a dolog. Tiszta parahydrogen spektrumában az orthohydrogen vonalai teljesen hiányoznának. Ilyen színeképet azonban eddig nem sikerült előállítani, mert a színekép létrehozásához szükséges elektromos kisülés következtében a parahydrogen egy része átalakul orthohydrogenné.

Tiszta orthohydrogent eddig nem sikerült előállítani. Ennek az az oka, hogy egyensúly esetén magas hőmérsékleten is csak  $75\%$  orthohydrogen van jelen, tehát a parahydrogen előállításához hasonló eljárás itt nem alkalmazható. Talán a folyékony hydrogen megfelelő módon való frakcionált desztillációja útján sikerül majd orthohydrogenben gazdag elegy előállítása.

Míg a para- és orthohydrogen több fizikai sajátsága különbözik egymástól, addig kémiai különbséget a két módosulat között nem sikerült észlelni.

<sup>1</sup> K. Clusius u. K. Hiller: Zeitschr. f. phys. Chemie, B. 4, 158. (1929).



# Analytikai és praeparativ vizsgálatok a capsanthinról.<sup>1</sup>

Vitéz dr. Cholnoky László-tól.

## I. Elméleti rész.

Az eddig ismeretes carotinoid festékek belső szerkezetének felkutatása csak igen rövid idő óta mutathatott fel jelentősebb eredményeket, bár összegképletük, molekulasúlyuk, stb. megállapítására vonatkozó adatok *Berzelius*-ig<sup>2</sup> nyúlnak vissza. A kutatók egész serege<sup>3</sup> foglalkozott e festékek leírásával, tulajdonképeni modern vizsgálatuk azonban csak *Willstätter*<sup>4</sup> és tanítványainak alapvető kutatásai után indulhatott meg. Sajnos, *Willstätter* a constitúció felderítésére irányuló munkáit abban hagyta és utána közel két évtizeden át az ilyen irányú munkák csaknem teljesen szüneteltek.

A carotinoidok szerkezetének felderítésére irányuló legújabb törekvések időszerűvé tették, hogy a capsanthin constitúciójára vonatkozólag, előkészítő kísérleteket végezzek.

A capsicum annum festékének elkülönítése és leírása után,<sup>5</sup> *Zechmeister* és munkatársai<sup>6</sup> a katalitikus hydrálás módszerével megállapították a capsanthin,<sup>7</sup> a carotin<sup>8</sup> és a xanthophyll<sup>9</sup> kettős kötéseinek számát, azzal a meglepő eredménnyel, hogy e festékek lényegükben alifás szerkezettel bírnak. *Kuhn* és *Winterstein*<sup>10</sup> szintetikus poly-en modelljeivel végzett kísérletek, valamint *Karrer* és *Widmer*<sup>11</sup> vizsgálatai a lycopin hydrálásáról, azt látszanak bizonyítani, hogy az összes carotinoidokban levő kettős kötések egymással conjugált helyzetben vannak. A carotin,<sup>12</sup> xanthophyll<sup>13</sup> és bixin<sup>14</sup> részleges hydrálása ezt a felfogást megerősítette. Ebből a szempontból a capsanthin részleges reductiójának eredménye a többi carotinoidtól bizonyos mértékben eltérést mutat.<sup>15</sup>

Bár a növényi poly-enek szerkezete csak részlegesen ismert, a *bixinnek*<sup>16</sup> (*Kuhn* és *Winterstein*), a *crocinnek*<sup>17</sup> (*Karrer* és *Sal-*

<sup>1</sup> A M. Kir. Erzsébet-Tudományegyetem Chemiai Intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> A. 21. 257.

<sup>3</sup> Idevágó irodalom ismertetése: *Escher*, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Dissert. Zürich. (1909.) *Tuzson*: Vizsgálatok a xanthophyllről és a csalán sterinjéről. Pécs. (1929.) *Zechmeister* és *Cholnoky*, Mat. termtd. ért. 44. 404., M. chem. foly. 32. 97. (1926); *Liebigs Annalen*. 454. 54 (1927), 455. 70. (1927).

<sup>4</sup> *Willstätter* und *Mieg*: A. 355. 1. (1907); *Willstätter* und *Stoll*, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin. (1913); *Willstätter* und *Escher*, Zeitsch. physiol. Chem. 64. 47. (1910).

<sup>5</sup> *Zechmeister* und *Cholnoky*, *Liebigs Annalen*. 454. 54. (1927).

<sup>6</sup> Magy. chem. f. 34. 185.

<sup>7</sup> *Zechmeister* und *Cholnoky*, *Liebigs Annalen* 465. 288. (1928.)

<sup>8</sup> *Zechmeister*, *Cholnoky* und *Vrabély*: Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61. 566.

<sup>9</sup> *Zechmeister* und *Tuzson*: Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61. 2003. (1928.)

<sup>10</sup> Helv. chim. Acta 11. 87. 116. 123. 144; 12. 493. 899 (1928—9).

<sup>11</sup> Helv. chim. Acta 11. 751. (1928).

<sup>12</sup> *Zechmeister* und *Cholnoky*: Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61. 1534. (1928).

<sup>13</sup> *Zechmeister* und *Tuzson*: Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61. 2003. (1928), 62. 2236. (1929.)

<sup>14</sup> *Zechmeister* und *Vrabély*: Ber. d. deutsch. Ges. 62. 2232. (1929).

<sup>15</sup> *Zechmeister* und *Cholnoky*: *Liebigs Ann.* 465. 288. (1928).

<sup>16</sup> Helv. chim. Acta 11. 427. (1928).

<sup>17</sup> Helv. chim. Acta 11. 513. (1928).



mon), a *gardenidinnek*<sup>18</sup> (azonos az *a-crocetinnel*; Kuhn, Winterstein és Wiegand), a *lycopinnak*<sup>19</sup> (Karrer és Bachmann) és a *carotinnak*<sup>20</sup> (Karrer és Helfernstein) felállították ideiglenes szerkezeti képletét. A *capsanthinra* vonatkozólag legérdekesebb a bixin structurája, mivel ezen festék molekulásúlya legközelebb esik hozzá, kettős kötéseinek száma pedig egyezik; az oxgyénjeik kötése azonban teljesen különböző. Aetheres bixinoldatot vizes nátronlúggal rázva, a felső, aetheres réteg csakhamar szintelen lesz és a két folyadék érintkezési felületén csapadék alakjában megjelenik a bixin nátriumsója. Capsanthinnal ilyen körülmények között nem mutatható ki carboxyl-csoport jelenléte. Sok közös tulajdonság mellett, már a színreakcióik is mutatják, hogy két teljesen különböző festékkel van dolgunk, bár e színreakciók az összes carotinoidoknál egymáshoz viszonyítva, nagy mértékben hasonlatosak.

Kísérleteim szerint, a capsanthinra jellemző a szénkénegben nehezen oldható, szépen kristályosodó *dijodidja*, amely összetévesztésig hasonlít a *Willstätter* és *Mieg*<sup>21</sup> által vizsgált carotin és xanthophyll jódszármazékához. A bixinből kristályos jódszármazék nem állítható elő. A capsanthin jódszármazéka élesen összevág a  $C_{34}H_{48}O_3J_2$  képlettel és így megerősíti a fagypontemelkedés és forráspontcsökkenésből számított molsúly nagyságát. Előállítható egy másik, jódban gazdagabb additíós termék is; ez azonban nem jellemző, mert a diiodidtól kristályalakban alig különbözik, jódtartalma pedig nagy mértékben függ az előállítás körülményeitől.

Megvizsgáltam a capsanthin telítetlenségét is, elemi brómmal és oxgyénnel szemben. *Willstätter* és *Escher*<sup>22</sup> megállapították, hogy a carotin, xanthophyll és lycopin egy időben additíó és substitutió útján kötik meg a szín-brómot; a substitutiót bizonyítja a brómhydrogén megjelenése. Híg (0.1 n.) chloroformos brómoldattal végezve az oxydatiót, megfigyeltem, hogy csupán additionálja a festék a brómot. (Substitutiót jelző bromhydrogén nem fejlődik.) Az additíó pillanatszerűleg zajlik le; a keletkezett brómvegyület teljesen szintelen és petrolaetherben époly oldhatatlan, mint maga a capsanthin. A festék — a reactiót titrálással követve — 7 mol. brómot köt meg, bár 9 kettős kötést tartalmaz. A brómadditíó tehát alacsonyabb a a megkötött hydrogén-molok számánál; ez összhangban van azzal a jelenséggel, hogy a carotinoidok közül legjobban ismert szerkezetű bixin is 9 mol hydrogént és csak 5 mol brómot köt meg; hasonlóak a számarányok a Kuhn és Winterstein által vizsgált synthetikus polyeneknél is.

*Pummerer* és *Rebmann*<sup>23</sup> a carotinoidok telítetlenségének vizsgálatára bevezették a Prileshajew-féle reagenst; előírásuk szerint oxydálva a *capsanthint*, azt találtam, hogy 7 atom oxgyént vesz fel.

<sup>18</sup> Helv. chim. Acta 11. 716. (1928).

<sup>19</sup> Helv. chim. Acta 12. 285. (1929).

<sup>20</sup> Helv. chim. Acta 12. 1142. (1929).

<sup>21</sup> Liebigs Ann. 355. 21. (1907).

<sup>22</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 64. 47.; *Escher*: Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Dissert. Zürich. (1909).

<sup>23</sup> Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 61. 1099. (1928).



Tehát egyforma telítetlenséget mutat brómmal és aktív oxigénnel szemben; egyelőre azonban semmi bizonyítékunk sincs arra nézve, hogy mindkét esetben ugyanazok a kettős kötések reagálnak-e, bár ez volna a legvalószínűbb. A képződött *capsanthin-heptoxydot* izolálva, meghatároztam összetételét és molsúlyát, amely megfelel a  $C_{34}H_{48}O_{10}$  képletnek, bizonyítva, hogy benzopérsavval való oxydációnkor a capsanthin molekulája nem szakad szét.

A carotinoidok additív reakcióira vonatkozó nagyszámú irodalmi adatot,<sup>24</sup> könnyebb áttekinthetőség kedvéért az alanti összeállításban közlöm, az új eredményekkel való összehasonlítás végett.

A festék neve	A kémszer, melyet a kettős kötések				
	mindíg teljesen megkötnék	legtöbbször teljesen megkötnék	csak részben kötnek meg		
	Aktivált H-gáz	Chlórjód	Bróm	Benzopérsav	Rhodan
carotin	11	11	8	8	
xanthophyll	11	11	8	8	
lycopin	13	13		12	
<i>capsanthin</i>	9		7	7	
bixin	9	6	5	6	3
$\gamma$ -crocetin	7				
physalien	11				

*Autoxydatio.* Levegő oxigénjének hatására a capsanthin lassan elszíntelenedik; ez a kiszíntelenedés kevésbé tiszta készítményeknél gyorsabban megy végbe, mint a teljesen tisztáknál. Különösen a methylalkoholból többször átkristályosított anyagok oxydációja igen lassú. (Egy ilyen készítmény egy hónapi levegőn való állás után is, methylalkoholból újra átkristályosítva, a capsanthinra jellemző kristályokat adta.)

Más készítményeknél száraz oxigén-gázban az oxydáció igen gyorsan megindul, a szín hamarosan eltűnik, az oxigén-felvétel teljes befejeződése mégis egy hónapig eltart. A súlynövekedésből számított oxigén-felvétel pontosan 9 atom, molonként. A képződött reakciós termék mikroszkópon nézve, nem teljesen egységes; érdekes, hogy főtömege — eltérően a többi hasonló módon oxydált növényi poly-entől — négyszöges táblák törmelékéből áll, ami már közepes nagyítás mellett is jól látható. Az autoxydált capsanthin elégetésekor meghatározott  $C, H, O$ -érték nem egyezik a súlyemelkedésből számítottal, t. i. a képződött termék oxigén-tartalma sokkal magasabb. Ugyanezt tapasztalták Willstätter és Mieg<sup>25</sup> a xanthophyllnál, Will-

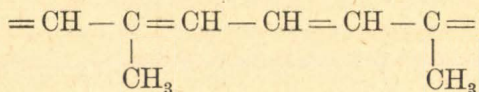
<sup>24</sup> L. 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14 és 15. jegyz.

<sup>25</sup> Liebigs Annalen 355. l. 26.



*stätter* és *Escher*<sup>26</sup> a carotin és lycopinnál és azzal a feltevéssel magyarázták, hogy e három festék oxydációjakor leszakad egy szénben dús, illó vegyület; úgy látszik, hogy ez a jelenség a legtöbb carotinoid autoxydációjára érvényes.

A benzopersavval való oxydáció útján nyert capsanthin-heptoxyd *hevítésekor*, kristályos anyagot, benzoosavat sikerült izolálnom. (Oxygénben oxydált capsanthin hevítése nem adott kristályokat.) Ez a körülmény arra ösztönözött, hogy magát a capsanthint vessem alá *hevítési próbának*. 240—300° között egy gyengén sárgás, könnyű folyadék destillált le, amely a festék  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$ -nek megfelelő termelést adott. Ez a folyadék — az égetés és isophtalsavvá való oxydáció alapján — *m-xylolnak* bizonyult. *Van Hasselt*<sup>27</sup> még régebben a bixinből nyert hasonló módon *m-xylolt*; kísérletei eredményének helyességét *Herzig* és *Faltis* megerősítette.<sup>28</sup> *Escher*<sup>29</sup> a carotinból frakcionált zinkpordestillációval kapott többféle felderítetlen, talán aromás vegyületet. Hogy maga a festék gyűrű-rendszert tartalmaz-e, egyelőre még nyílt kérdés. *Kuhn* és *Wintersteinnek* a bixin vizsgálatánál nyilvánított véleménye szerint,<sup>30</sup> *m-xylol* keletkezése, nem teszi szükségessé benzol-gyűrű feltételezését, mert esetleg a



atomesoportosulásból is képződhetik *m-xylol*. Ilyen atomcsoport pedig az összes carotinoidokban szerepel, hiszen, az említett szerzők szerint, az összes növényi poly-enek telítetlen része dehydrált izopréngyökökből épül fel. Sajnos, a capsanthinból nyert *m-xylol* termelésének fokozása, 1 molon túl még nem sikerült, bár ez azért lett volna fontos, mert egyenesen megadná a capsanthinban előforduló izopréngyökök és methyl-csoportok számát. A jelenlegi termelés csak két elágazó methyl-csoportot bizonyít. Kísérleteimet ebben az irányban még folytatom.

*Kuhn*, *Winterstein* és *Karlovit*<sup>31</sup> az elágazó methyl-csoportok quantitativ meghatározására egy eljárást dolgoztak ki, amely azon alapszik, hogy megfelelő körülmények között véghezvitt permanganatos oxydációnál a  $\text{CH}_3-\text{C}\equiv$  csoport ecetsavvá alakul át, míg a vegyület többi része teljesen elég. Az eljárás jelentősége abban rejlik, hogy épen azoknak a C-atomoknak a számát lehet vele meghatározni, amelyek különben semmiféle addíciós reakcióval sem közelíthetők meg. *Kuhn* és *L'Orsa* magánközlése szerint, az általunk előállított capsanthin-készítmény 5 methyl-csoportot tartalmaz.

*Kuhn* és *Wiegand*,<sup>32</sup> összehasonlítva a káliumhypermanganatos oxydációval nyert methyl-csoportok és a hidrogénaddícióból számi-

<sup>26</sup> Zeitsch. physiol. Chem. 64. 47. és *Escher* idézett értekezésének 67—76. old.

<sup>27</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 1. (1911).

<sup>28</sup> Monatsch. f. Chem. 35. 997. (1914).

<sup>29</sup> *Escher* idézett értekezésének 81—85. oldalán.

<sup>30</sup> Helv. chim. Acta 11. 427. (1928).

<sup>31</sup> Helv. chim. Acta 12. 64. (1929).

<sup>32</sup> Helv. chim. Acta 12. 501. (1929).



tott kettős kötések számát, a következő összefüggést állapították meg az alábbi festékeknel: ha a methyl-csoportok száma  $n$ , akkor a kettős kötések száma  $2n + 1$ .

$\alpha$ -crocin	tartalmaz	3	methylt	és	7	kettős	kötést
bixin	"	4	"	"	9	"	"
physalén	"	5	"	"	11	"	"

A capsanthin 5 methyljére csak 9 kettős kötés esik, tehát ez a szabály *nem* érvényesül strukturájának felépítésénél, u. i. kettővel kevesebb kötet tartalmaz, mint az a methyl-csoportok számának megfelelne.

Ez a körülmény, valamint a capsanthin részleges hydrálásának szokatlan görbéje, az eddig megállapított addíciós reakciói és már rendkívüli színerőssége is, azt bizonyítják, hogy a capsanthin strukturája egészen különleges helyzetet foglal el a növényi poly-enek között. A szerkezeti képlet ideiglenes megszerkesztése, tekintettel arra, hogy kísérleteimet a struktúra felderítésére vonatkozólag még folytatom, korai lenne. Azonban az alábbi adatok is megvilágítják már a szerkezet néhány jellemző vonását.

## II. Kísérleti rész.

### 1. Capsanthin előállítása.

A capsicum annuumból izolált capsanthin újabb előállításánál olyan, az eddig közölt adatoktól<sup>33</sup> eltérő viszonyokra bukkantam, amelyek — a drógot és a nyers termelést illetőleg — szükségessé tették az előállítás módjának újabb megvizsgálását. Friss, 2 kg-nál nem több droggal végezve a kísérletet, tulajdonképen nehézség nincs; legfeljebb a hosszantartó petrolaetheres perkoláció azt eredményezi, hogy nem elégséges az éjjelen át tartó egyszeri lúgozás, hanem azt meg kell ismételni. A nyers capsanthin súlya a szokásos termelésnél jóval magasabb lesz; azonban a nyers anyag festék-tartalma, kolorimetrikusan meghatározva, csak 90%. Ilyenkor a festék teljes megtisztítása, csak ismételt, forró methylalkohol vagy szénkénegből való átkristályosítás útján sikerül. Az így előállított tiszta festék termelése ugyanakkora, mintha rövid ideig perkoláltunk (2 kg drógra legfeljebb 1½—2 óra) és csak egy éjjelen át lúgoztunk volna. Tehát lassú perkolációval igaz ugyan, hogy a nyers termelés fokozódik, (mert az oldószer sok szintelen anyagot is kiold és a kristályosításnál ezek együtt csapódnak ki a festékekkel), de ez a minőség rovására esik.

Teljesen mások a viszonyok 1 évesnél régebbi dróg feldolgozásánál. A perkolálás idejétől teljesen függetlenül, a nyers festék-termelés itt jóval magasabb, a tiszta hozam alacsonyabb a szokásosnál. Az egy éves dróg kolorimetrikusan meghatározott festéktartalma csak elenyészően kevesebb (3·7—3·8 g kg-ként), mint a friss pericarpiumé (4·1 g kg-ként). Régi drógból a lassú perkolációval nyert festék nyers termelése 3—3·5 g, a tisztáé körülbelül csak 0·5—0·7 g

<sup>33</sup> Zechmeister und Cholnoky: Liebigs Annalen, 454. 62.



kg-ként. (A nyers termék kolorimetrikusan mérve, 60 % festéket tartalmaz.) Gyors perkolációval (2 kg-ra 2 óránál nem több!) a nyers hozam 1·5 g és a tiszta festék súlya 0·7 g.

Bármelyik módon állítottam elő 1 évig tárolt paprikából a nyers festéket, az első kristályosításnál (szénkénegből vagy methyllalkoholból) a legnagyobb rész az anyalúgban maradt; további tisztításnál már csak a szokásos veszteség volt. Az első kristályosítás anyalúgját feldolgoztam úgy, hogy azt bepároltam és az erősen tingáló oldatból a festéket petrolaetherrel kicsaptam. A kivált anyag teljesen más, mint a capsanthin: nem kristályos, színe majdnem fekete; a capsanthin oldószereinek (aether, methyllalkohol, szénkéneg) már néhány köbcentiméterében grammszámra oldódik; petrolaetherben azonban, úgy, mint a tiszta festék, majdnem oldhatatlan. Ezért nem lehet a régi drógból nyert készítményt pl. szénkéneg-petrolaetheres átcapással tisztítani, bár a methyllalkohol vagy szénkénegből való kristályosítás jóval nagyobb veszteségekkel jár.

Ezen jelenségek magyarázatára felvetődött az a kérdés, hogy nem csupán a lúgozás alatt szenvedett-e a festék változásokat; ennek ellene szól az, hogy friss és régi drógot egyformán dolgozva fel, a friss drógból normális termelést kaptam és a nyers termék átkristályosításának első anyalúgjából nem sikerült a fent leírt amorph sötét anyagot izolálni. A régi drógnál azonban mindig a fenti jelenségeket észleltem. A helyes magyarázat valószínűleg az, hogy a drógból hosszas állás folytán a capsanthin elbomlik más színes anyagokká, amelyek a nyersanyag kolorimetrikus értékét nagymértékben nem rontják, de a festék izolálásánál és tisztításánál, a capsanthintól eltérő oldékonyságuk miatt elvesznek. Talán ezek a capsanthin-bomlástermékek azonosak a *Kylin* által kapillár-analytikai úton állítólag felfedezett capsumin  $\alpha$ , capsumin  $\beta$  és capsumin  $\gamma$ -val.

Az alábbi kísérletekhez használt capsanthint az előzőek megfontolásával, a következőképpen állítottam elő: 2 kg drógot perkoláltam 2 liter petrolaetherrel (a perkolálás ideje maximum 2 óra volt) és 1 liter aether hozzáadása után, 0·2 liter 30 %-os methyllalkoholos káliumhydroxyddal egy éjjelen át lúgoztam. A zsírok elszappanosítása után kivált festékkristályokat oldottam aetherben (kb. még 2 liter aether szükséges az oldáshoz). Már a vízzel való kimosásnál sokszor megtörténik, hogy a capsanthin egy része hosszú tűk alakjában kicsapódik (ezen kristályok újabb aether hozzáadással oldatba viendők). Szárítás nátriumsulfáttal. Az aether-petrolaetheres oldatot kb.  $\frac{1}{2}$  literre pároltam be és a capsanthint 1·5 liter petrolaetherrel kicsaptam. Termelés: 3·9 g. Az így előállított nyers festék minden további tisztítás nélkül, súlyállandóságig szárítva, már a legtöbbször helyes C, H-értéket és olvadáspontot adott. A készítmény egyszeri methyllalkoholos átkristályosítása utáni elemzésénél pedig a következő értéket találtam:

0·1020 g anyag: 0·3017 g  $\text{CO}_2$ , 0·0882 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0·1142 " " 0·3389 " " , 0·0992 " "

Talált: 80·67 és 80·94 % C; 9·67 és 9·72 % H.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_3$  Számított: 80·89 % C, 9·60 % H.

(Folytatjuk.)



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analizis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

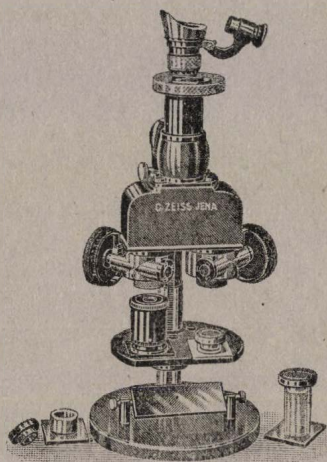
WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

CARL ZEISS  
JENA

# ZEISS



## PULFRICH-PHOTOMETER (Stufenphotometer)

univerzális műszer vegyészek, orvosok, laboratóriumok részére, kolorimetrikus és nephelometrikus vizsgálatokhoz spektral-photometriai eljárással standard oldat nélkül.

Egyszerű, gyors és pontos.



Részletes katalógussal, árajánlattal kívánatra készséggel szolgál:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselte:

**ifj. JURÁNY HENRIK**  
**BUDAPEST, VI.**

Andrássy-út 28. fszt.

Telefon: Aut. 186—17.

CARL ZEISS  
JENA



# ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK  
TÁMOGATÁSÁRA  
ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ  
EGYETEMI TANÁR

(KÉT KÖTETBEN)

ooo

Sajtó alatt van az I. kötet. Tárgyalja  
az alapismereteket és a nyílt szén-  
láncú vegyületeket.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

**ILOSVAY LAJOS**  
TISZTELETI ELNÖK

**ZEMPLÉN GÉZA**  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

<b>BUCHBÖCK GUSZTÁV</b>	<b>BUGARSZKY ISTVÁN</b>	<b>KARLOVSZKY GEYZA</b>
<b>SZARVASY IMRE</b>	<b>VARGA JÓZSEF</b>	<b>'SIGMOND ELEK</b>

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

1930. FEBRUÁR

**XXXVI. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET**

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



# TARTALOM.

Oldal

Vitéz dr. Cholnoky László: Analytikai és praeparativ vizsgálatok a capsanthinról . . . . .	17
Dr. Szebellédy László: Az ötvegyértékű antimon jodometriás meghatározása . . . . .	25
— Über die jodometrische Bestimmung des fünfwertigen Antimons . . . . .	29
Takács Erzsébet: Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról . . . . .	29
Jelentés a szakosztály 240. és 241. üléseiről . . . . .	32

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

**Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szintén félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsinos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## Analytikai és praeparatív vizsgálatok a capsanthinról.\*

Vitéz *dr. Cholnoky László*-tól.

### 2. Capsanthin-dijodid.

A capsanthint oldottam forró szénkénegben és a még langyos oldathoz rázogatás közben hozzáadtam körülbelül 1 %-os szénkéneges jódoldatot. (1 rész festékre  $\frac{1}{2}$  rész jód esett.) Ilyen körülmények között a kikristályosodott jódvegyület a számítottnak 70 %-a. Két kísérlet közelebbi adatai:

a) 0.28 g festék oldva 150 ccm szénkénegben + 0.14 g jód 15 ccm szénkénegben. Két óráig szobahőmérsékleten, utána pedig egy éjjelen át jégsekrényben állni hagytam; a kivált kristályokat Büchner-tölcséren leszívtam és 0°-os szénkéneggel kimostam. Az anyalúgból utólag még váltak ki kristályok, melyeket az első részlettel egyesítettem. Termelés: 0.31 g.

b) E nagyobb hígítású oldatokkal megismételt kísérlet az előzőhöz hasonló eredményre vezetett: 0.40 g capsanthin, 450 ccm  $\text{CS}_2$  + 0.20 g jód 30 ccm szénkénegben oldva, adott 0.39 g jódvegyületet.

Mindkét készítményt  $\text{P}_2\text{O}_5$  felett légritkított térben súlyállandóságig szárítottam és minden további tisztítás nélkül, *Carius* szerint, jódmeghatározást végeztem velük:

a) 0.1452 g anyag: 0.0832 g AgJ; 0.1702 g anyag: 0.1044 AgJ.

b) 0.1414 g " 0.0871 " AgJ; 0.1977 " " 0.1223 AgJ.

Talált jód: 33.26, 33.16, 33.29, 33.44; középérték: 33.29 %.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{J}_2$ . Számított: 33.48 %.

**Tulajdonságok:** A capsanthin-dijodid fénytelen, nem csillogó, fekete por. Mikroszkóp alatt, kiszélesedett tűkből álló kristályok láthatók, melyek vagy párosával vannak összenőve, vagy csillagformájú alakzatokba tömörültek.

Az egyes vékony kristályok színe sárgás-barna, a több kristályból álló csoportoké majdnem fekete; alkalmas megvilágítás mellett a kristályok keresztezési helyein tintaceruza-színezetet látni. Az egész mikroszkopos kép hasonló a *Willstätter* és *Mieg* által közölt carotin-jodidéhoz.<sup>34</sup>

\* Lásd e folyóirat 1. számát is.

<sup>34</sup> Liebigs Annalen 355. 21.



A paprikafesték jódszármazéka alkoholban, aetherben igen jól, vöröses-barna színnel, chloroformban, acetonban könnyen oldódik; ezen utóbbi két oldat színe piszkos zöldes-barna. Petrolaetherben oldhatatlan.

A leírt jódvegyületen kívül előállítható egy *jódban gazdagabb, változó összetételű készítmény* is, mely akkor képződik, ha nagyobb mennyiségű halogént alkalmazunk. Például: 0.5 g capsanthin 200 ccm CS<sub>2</sub>-ben + 0.5 g jód 50 ccm CS<sub>2</sub>-ben oldva. A kikristályosodott anyag elemzésénél a következő értékeket nyertem:

0.1978 g anyag: 0.1613 g AgJ; 0.1104 g anyag: 0.0915 g AgJ.

Talált jód: 44.08 és 44.80 % (C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>J<sub>3</sub> számított: 43.01 %).

### 3. Brómfogyasztás chloroformos oldatban.

A capsanthinból bróm hatására az első pillanatban egy *színtelen addíciós termék* keletkezik, ami több módon igazolható. Ha a festék chloroformos oldatát fölös mennyiségű brómmal (szintén chloroformban oldva) elegyítjük, majd a bróm feleslegét natriumthiosulfat-oldattal azonnal eltávolítjuk, a chloroformos réteg is teljesen színtelen. A bróm-addíciót követhetjük úgyis, hogy a festék chloroformos oldatához 0.1 n chloroformos brómot adunk és pedig mol-onként. Már 2—4 mol bróm hozzáadására az eddig sötét-vörös, erősen tingáló oldat világosabb és vörös-barna színű lesz, pár óra múlva pedig zöldes-barnává változik. Ha azonban a festékoldatot azonnal 7 mol. brómmal elegyítjük, rögtön eltűnik minden szín.

A festék *brómfogyasztását* quantitative a következőképen határoztam meg: becsiszolt dugójú üvegben lemértam 0.1—0.2 g festéket és 25 ccm chloroformban oldottam; egy másik ugyanilyen üvegbe csak chloroformot mértem le, festék nélkül. Mindkettőhöz hozzáadtam 25 ccm 0.1 n chloroformos brómolddat. Bizonyos idő múltán mindkét oldat 10 ccm-es részletében megtitráltam a bróm feleslegét jodometriásan. (Jódkálium oldat hozzáadása, savanyítás ecetsavval; a végpontnál keményítő alkalmazása szükséges, mert a festék addíciós terméke a chloroformban, alig látható, enyhe zöld színt okoz.) A vak-kísérlet brómfogyasztása egy kis korrekciót ad, melyet az alábbi értékeknél már tekintetbe vettem.

A reakció szobahőmérsékleten 10 perc alatt befejeződik és a brómfogyasztás 24 óra múltán sem növekedik tovább. Példák:

10 ccm oldatban levő capsanthin:	A kísérlet időtartama:	Elhasznált 0.1 n brómolddat:	A megkötött brómatomok száma:
0.0231 g	10 perc	6.57 ccm	14.35
0.0231 "	10 "	6.57 "	14.35
0.0231 "	24 óra	6.63 "	14.48
0.0231 "	24 "	6.63 "	14.48
0.0270 "	10 perc	7.33 "	13.69
0.0270 "	24 óra	7.53 "	14.07



Annak eldöntésére, hogy a festék csupán adicionálja-e a brómot, vagy már a primaer reakciónál substitúció is történik-e, a festék oldatát 7 mol brómmal elegyítettem (mindkettő chloroformban), majd többször vízzel kiráztam. Az egyesített vizes oldatokból az esetleg nyomokban jelenlevő brómot forralással elűztem és 0.1 n NaOH-oldattal megcitráltam. Mindig fogyott egy kevés alkali, azonban a hibahatáron belül ugyanannyi, mint az ellenőrzés céljából azonos körülmények között, festék nélkül keresztülvitt kísérleteknél. Példa: 0.1474 g capsanthin + 0.3272 g bróm (mindkettő chloroformban). A vizes oldat semlegesítésére 1.48 ccm 0.1 n NaOH, míg az üres kísérletnél 1.37 ccm volt szükséges. Tehát *mind a 7 mol. brómot addícióval köti meg a capsanthin.*

#### 4. Benzopersav hatása capsanthinra.

*Pummerer és Rebmann*<sup>35</sup> előírása szerint, 0.5 n aktív oxigént tartalmazó, megcitrált chloroformos benzopersavoldatban a festéket feloldottam és jégszekrényben állni hagytam. Az erősen tingáló vörös oldat aonnal kezdett halványodni, majd egy óra múlva sárgás-vörös lett; 24 óra múlva halvány zöltszínűvé változott, újabb 24 óra múlva pedig teljesen színtelen lett. Minden kísérlettel párhuzamosan egy üres kísérletet (festék nélkül) is végeztem, a benzopersav titerének esetleges megváltozása miatt; azonban az így kapott korrekció jelentéktelen. A kísérletek eredményei a következők:

Capsanthin g-ban	Az elhasznált 0.1 n oxigén-oldat	1 mol capsanthinra eső oxigén-fogyasztás	
		súlyrész	O-atomokban
0.0225	6.21 ccm	111.4	6.96
0.0209	5.80 "	112.2	7.01
0.0442	12.46 "	113.8	7.11
0.0417	11.76 "	113.8	7.12

Az általam betartott kísérleti viszonyok ellenőrzése végett a paprikából előállított és a *Daucus carota* pigmentjével azonosnak talált carotinnak is megvizsgáltam az oxigén-fogyasztását, amelyet *Pummerer és Rebmann* már meghatározott és 8 atomnak talált molonként. 0.0271 g carotin fogyasztott 7.87 ccm 0.1 n-oxigént, tehát 1 mol 124.6 súlyrész oxigént, ami megfelel 7.8 atomnak.

A benzopersav hatására képződött *capsanthin-oxyd* izolálását a következőképen végeztem: 1.78 g capsanthint 0°-on oldottam annyi 0.5 n chloroformos benzopersav-oldatban, hogy 1 mol capsanthinra 20–28 atom aktív oxigén essék (ugyanazon kísérleti körülmények közt, mint a fenti meghatározásoknál). Az oxigén-addíció befejeztével

<sup>35</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 61. 1099. (1928).



a benzopersav feleslegét és a reakció folyamán képződött benzoeesavat eltávolítottam, a chloroformos oldatot addig rázva ki  $\text{NaHCO}_3$ -oldattal, míg a vizes oldatban a benzoeesav már kimutatható nem volt. A chloroformos oldatot kimosás és  $\text{CaCl}_2$  felett való szárítás után, vacuumban szárazra pároltam. Termelés 2·02 g oxyd, a számítottnak 90%-a. Az így előállított fehér, könnyű, lemezes szerkezetű port chloroformban oldottam és petrolaetherrel kicsaptam. Az oxyd izolálása történhetik úgy is, hogy a savaktól megszabadított és vízmentesített chloroformos oldatból a heptaoxycapsanthint közvetlenül kicsapjuk. Az első pillanatban nyúlós, sárgás anyag válik ki, amely azonban pár perc alatt hófehér, amorph porrá mered meg. Mivel az így előállított anyag az elemzésnél kb. 1 %-kal alacsony C-értéket ad, még háromszor megismételtam a chloroform-petrolaetheres átcsapást, majd 60°-on vacuumban súlyállandóságig szárítottam a készítményt és meghatároztam C- és H-tartalmát:

0·1689 g anyag: 0·4072 g  $\text{CO}_2$ , 0·1172 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Talált: 65·77 % C, 7·71 % H

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{10}$ . Számított: 66·19 % C, 7·84 % H

A molekulasúlyt a forrpontemelkedésből számítottam ki:

( $k = 1·725$ ) 0·4144 g anyag 10·55 g acetonban:  $\Delta = 0·108^\circ$ .

0·5084 " " 10·55 " "  $\Delta = 0·130^\circ$ .

Talált: M 627 és 639, középértékben 633.

$\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_{10}$  számított: 616.

A capsanthin-heptoxyd jól oldódik chloroformban, acetonban, alkoholban; kevésbé aetherben és szénkénegben; petrolaetherben oldhatatlan. Alkoholos káliumhydroxyd vöröses színnel oldja, ez a szín megsavanyításra eltűnik.

Hevítésnél az oxydból 150–160°-on, selyemfényű, centiméter hosszúságú tűk sublimálnak, 20–25 %-os termeléssel; olvadáspontjuk 80–90° között van, szén- és hydrogen-tartalmuk 69·31%, illetve 6·68%. A kristályokat ismételt vacuumsublimációval, utána vízgőzdestillációval tisztítottam, mire az olvadáspont 114°-ra emelkedett. Elemzésnél e készítmény a következő értéket adta:

4·840 mg anyag: 12·155 mg  $\text{CO}_2$ , 2·21 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Talált: 68·35 % C, 5·10 % H.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$  számított: 68·79 % C, 4·95 % H.

A molekulasúlyt kryoskoposan mértem meg benzolban:

( $k = 5·12$ ) 0·1503 g anyag 12·63 g benzolban  $\Delta = 0·255^\circ$ .

Talált: M 238

( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ )<sub>2</sub>. Számított: M 244

(Synthetikus benzoeesav molsúlyát, ugyanilyen körülmények között határozva meg, 241-nek találtam.)

A fentiek alapján a sublimációval nyert kristályos vegyület benzoeesav.

Nem lehetetlen, hogy a benzopersav redukciójakor képződő benzoeesavat kötötte meg valamiképen a capsanthin-oxyd, azonban ez



ellen szól az oxyd fenti analysise és molsúlya. Annak eldöntésére, hogy a benzoessavat az oxyd nem csupán mechanikailag zárta-e magába, a chloroform-petrolaetheres kicsapásnál kapott tisztítatlan oxyddal vízgőzdestillációt végeztem. A vizes destillátumban nem sikerült a benzoessavnak még csak a nyomait sem kimutatni, jeléül annak, hogy az oxyd mechanikailag magába zárt benzoessavat nem tartalmazott. Ellenben midőn a visszamaradó oxydot újra elkülönítve, azt hevítettem, újra fellépett benzoessav, 20%-os termeléssel.

Bixinnel végezve a benzopersavas oxydációt és a fenti módon nyert oxyd hevítését, ugyancsak kristályokat kaptam; ezeknek tüze-tesebb vizsgálata azonban még hátra van.

### 5. A capsanthin autoxydációja.

A finoman porított festéket  $P_2O_5$  felett száraz oxygénnel töltött exsiccatorba helyeztem és a súlyemelkedést időnként megmértem, az exsiccatort naponként újra töltve oxigén-gázzal. Az oxigén-felvétel már a második napon megkezdődött, a második és negyedik nap között pedig nagy sebességgel emelkedett a festék súlya, azután a lassú súlyszaporulat még egy hónapig tartott. A szín már a második-harmadik napon halványabb lett, a tizedik napon teljesen eltűnt, azonban az anyag belső részei a kísérlet utolsó napjaiig színesebbek voltak a külsőknél, annak ellenére, hogy minden nap tompa üveg-bottal eldörzsöltem őket.

A fokozatos súlyszaporulatot az alábbi összeállítás szemlélteti. Az 1 mol festék által 32 nap alatt megkötött oxigén 8.9 illetve 9.1 O-atomnak felel meg.

Idő (napokban)	Az eredeti festékre vonatkoztatott súly- szaporulat az egyes mérések között (%)		Összes súlyszaporulat (%)	
	I. capsanthin- készítmény	II. capsanthin- készítmény	I.	II.
2	1.2	1.5	1.2	1.5
4	17.1	19.1	18.3	20.6
6	4.1	3.3	22.4	23.9
8	2.2	2.0	24.6	25.9
10	1.0	0.4	25.6	26.3
12	1.1	0.9	26.7	27.2
16	0.6	0.6	27.3	27.8
18	0.4	0.2	27.7	28.0
32	0.5	0.8	28.3	28.8
44	—	—	28.3	28.8



Az autoxydált capsanthin enyhén sárgás, könnyű por, amelynek főtömege mikroszkópon nézve négyszöges táblákból áll, jelentéktelen része pedig amorph, gyantás anyag. Olvadáspontja nincsen, 90—100° között fellágyul és megbarnul. Hevítéskor nem sublimál ki belőle kristályos anyag. Jól oldódik acetonban és methylalkoholban; petrol-aetherben oldhatatlan

A nyerstermék elemzése a következő értékeket adta:

0.1142 g anyag: 0.2441 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O.

0.1208 " " 0.2589 " " 0.0790 " "

Talált: 58.29, 58.43 % C; 7.52, 7.32 % H.

A molekulaszület fagyponcsökkenéssel mértem, veratrolban: (k = 6.4). 0.1714 g anyag 16.297 g veratrolban:  $\Delta = 0.152^\circ$ .

Talált: M = 442.

Az összetétel és mol-súly a legjobban egyezik a C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> képlettel. (Számított: 58.69% C, 7.29% H, molsúly = 470.)

## 6. A capsanthin thermikus megbontása.

Frakcionáló lombikban a capsanthint fémfürdőn hevítettem; a megolvadt festék csakhamar elhalaványodik és 240°-os külső hőmérsékletnél egy majdnem szintelen, alig láthatóan sárgás olaj kezd átdestillálni. A fürdő hőmérsékletét lassan 300°-ra emelve, e hőmérsékleten a kísérletet 2 óra hosszat folytattam. Az utolsó félóraban már nem destillál le semmi. A lombikban visszamaradó anyag átlátszó, mézgaszerű; hevítve felpuhul és méz-sűrűségű lesz. A szedőnek használt kis kémcsőben összegyűlt destillátumot, amely pár csepp vizet tartalmazott, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ről ledestilláltam 150°-os olajfürdőben; az egész anyag víztiszta folyadék alakjában, maradék nélkül átment. Három külön-külön véghezvitt kísérletnél a nyers termelés 1 g capsanthinból 0.27, 0.21 és 0.23 g volt. Rektifikálással, tekintettel a kevés anyagnál beállott szokásos veszteségre, 1 g festékből nyertem 0.16 *m-xylol*t. Az árubeli *m-xylol*hoz teljesen hasonló szagú anyagnak meghatároztam a C- és H-tartalmát, a következő eredménnyel:

0.1780 g anyag: 0.5905 g CO<sub>2</sub>, 0.1589 g H<sub>2</sub>O.

Talált: 90.47 % C, 9.98 % H.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. Számított: 90.49 " 9.50 "

Káliumpermanganattal való oxydatió<sup>36</sup> útján, hófehér, csillogó tűkből álló kristályokat kaptam; olvadáspont 310° (korrigálás nélkül). Synthetikus isophthalsavval összekeverve, az olvadáspont depressiót nem mutat. Ezen adatok alapján a capsanthinból hevítéssel nyert anyag *m-xylol*.

Carotinnal végezve a hevítést, szintén nyertem destillátumot, azonban ez sokkal sűrűbb, viscozusabb, mint a capsanthiné és oxydációkor nem ad isophthalsavat.

<sup>36</sup> Ullmann und Uzbachian, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36. 9798. (1903).



## 7. Színreakciók.

Összehasonlítás végett, a capsanthin, carotin, xanthophyll és bixin színreakcióit ugyanolyan körülmények között tanulmányoztam, mint azt *Kuhn*, *Winterstein* és *Wiegand*<sup>37</sup> a crocetin és bixin, *Kuhn* és *Wiegand*<sup>38</sup> a physalien eseteiben végezték.

## Színreakciók.

2 mg festék 1—2 ccm $\text{CHCl}_3$ -ban oldva, 1 ccm tömény kénsav alárétegezve	capsanthin	chloroformos oldat vörös, a $\text{HSO}_4$ égszinkék; összerázáskor a $\text{CHCl}_3$ színtelen; sav ultramarinkék
	carotin	a capsanthinnal azonos viselkedés
	xanthophyll	
2 mg 1—2 ccm $\text{CHCl}_3$ -ban 1—2 csepp ecetsavanhydrid; $\text{H}_2\text{SO}_4$ alárétegzése	capsanthin	$\text{CHCl}_3$ ibolyakék (lassan a szín gyengül), sav sötétkék
	carotin	$\text{CHCl}_3$ majdnem színtelen, sav sötétkék
	xanthophyll	
1—2 mg, 1—2 ccm $\text{CHCl}_3$ , 1—2 csepp füstölő $\text{HNO}_3$	capsanthin	kék, igen gyorsan zöld, teljesen színtelen; 5-szörös $\text{CHCl}_3$ -hígításnál sem látni kék határt az érintkező felületeknél
	carotin	Kék, zöld, gyengébb zöld; a színátcsapás lassúbb, mint a capsanthinnál; 5-szörös $\text{CHCl}_3$ -os hígításnál kék határfelület látható
	xanthophyll	
1—2 mg 95%-os hangyasavban rázogatva	capsanthin	hidegen alig oldható (barnás-vörös tinctióval) melegítve: színgyengébb, piszkos-barna
	carotin	hidegen és melegen oldhatatlan, a hangyasav színtelen
	xanthophyll	már hidegen zöld tinctióval oldódik. A szín állandó; forralásnál halványabb lesz, barnás-zöldeken tingál
megolvasztott monochlor-ecetsav	capsanthin	cseresznye-vörös színnel oldja, majd barnább és színgyengébb lesz a folyadék
	carotin	nehezen oldható; zöldes-barna oldat, nem tingál
	xanthophyll	carotinnál sokkal jobban oldódik; zöldszerű, szín állandó

<sup>37</sup> Helv. chim. Acta 11. 723. (1928).<sup>38</sup> Helv. chim. Acta 12. 505. (1929).



dichlorececsav	capsanthin	cseresznyepiros színnel oldja, hidegben állandó; melegítve barnás, végül kék
	carotin	hidegen ibolyakék, 1—2 percig melegítve kékes-barna
	xanthophyll	hidegen szépen tingáló fűzöld színű; melegítve: smaragdzöld, sötétkék, végül piszkos-kékesen barna
megolvasztott trichlorececsav	capsanthin	azonnal oldja sötétkék színnel
	carotin	azonnal ibolyás árnyalatú, sötétkék; melegítésnél a szín gyengül
	xanthophyll	
trichlorececsav (0.3 g) 1 ccm $\text{CHCl}_3$ -ban; 1—2 mg festék	capsanthin	hidegen kékes-vörös, céklavörös tinctióval; melegítve lassan ibolyakék, tinctió nincsen
	carotin	sárga, azután tintaceruzához hasonló kék
	xanthophyll	zöldes-sárga, olivzöld, barnás-zöld, sötétkék
tömény methylalkoholos sósav	capsanthin	nem változik
	carotin	
	xanthophyll	zöldes
phosphor-trichlorid	capsanthin	zöld, szürkés-kék, sötétkék
	carotin	azonnal sötétkék
	xanthophyll	
arsentrichlorid	capsanthin	hidegen pompás bíborvörös színnel oldja; lassan ibolyakékbe megy át
	carotin	vörös, majd igen gyorsan kék
	xanthophyll	barnás-vörös, majd igen gyorsan kék
antimon-trichlorid (megolvasztott)	capsanthin	sötétkék, erős hígításban égszín-kék
	carotin	teljesen capsanthinhoz hasonló
	xanthophyll	
antimon-trichlorid $\text{CHCl}_3$ -ban hozzá festék ( $\text{CHCl}_3$ -ban)	capsanthin	azonnal sötétkék, nagy hígításban az első pillanatban ibolyakék
	carotin	barnás, majd gyorsan sötétkék (igen állandó)
	xanthophyll	fűzöld, hirtelen elhalványul, azután zöldes-kék, végül tintakék



stannichlorid	capsanthin	sötétkék
	carotin	ibolyakék
	xanthophyll	melegítve is nehezen oldódik; a kristályok sötét színűek lesznek

A bixin színreakciói némely tekintetben eltérnek a capsanthinétól, például: a chloroformos oldat ecetsavanhydriddal és kénsavval nem ibolyakék, hanem zöldeskék. 95 %-os ecetsavban a bixin nem oldódik, megolvasztott trichlorecetsavban nem oldódik rögtön kéken, hanem először átmenetileg barnás-vörös színt ölt. A legnagyobb színkülönbséget mutatja a két festék megolvasztott antimontrichloridban: a capsanthin-oldat azonnal sötétkék, a bixiné először zöld, azután kékeszöld, végül szürke.

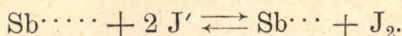
## Az ötvegyértékű antimon jodometriás meghatározása.<sup>1</sup>

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A. Weller<sup>2</sup> az ötvegyértékű antimon jodometriás meghatározására destillációs eljárást ajánl, amelyet a *Bunsen* javasolta készülék<sup>3</sup> segítségével célszerű végezni.

Más szerzők szerint, így *E. F. Herroun*<sup>4</sup>, *L. A. Joutz*<sup>5</sup>, *Kolb és Formhals*<sup>6</sup>, *A. Travers* és *Jouot*<sup>7</sup> a destillálás mellőzésével az ötvegyértékű antimon által sósavas közegben kaliumjodidból kiválasztott jódot közvetlenül mérik.

A meghatározás alapjául a következő megfordítható reakció szolgál:



A reakció lefolyása a felső nyíl irányában azonban *A. Travers* és *Jouot*<sup>8</sup> szerint csak akkor teljes, ha az oldatban a jodid ion nagy feleslege (5-szörös mennyiség) van jelen. Ebben az esetben pedig az *Atkinson*<sup>9</sup> által leírt  $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{KBr} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ -val analóg  $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{KJ} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  képződik, amelytől a folyadék színe élénk sárga lesz, úgyhogy még keményítő indikátor alkalmazásával sem lehet a végreakciót megfigyelni. Nagyobb mennyiségű (15%) sósav azonban ezt a komplex vegyületet szintelen  $\text{SbCl}_3 \cdot x \text{HCl}$  képződése közben elbontja.

<sup>1</sup> Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató *Dr. Winkler Lajos* egyet. nyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. **213**, 364 (1882).

<sup>3</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. **86**, 265 (1883).

<sup>4</sup> Chem. N. **45**, 101.

<sup>5</sup> Z. f. anorg. chem. **37**, 337 (1903).

<sup>6</sup> Z. f. anorg. chem. **58**, 202 (1908).

<sup>7</sup> Cpt. rend. **184**, 605 (1927).

<sup>8</sup> l. c.

<sup>9</sup> J. f. Chem. Soc. **43**, 283.



Erősen savanyú közeg jodometriás méréseknél többféle szempontból hátrányos. Szerző tapasztalata szerint célszerűbb az antimonnak jodid-ionnal képezett erősen sárga színű komplex-vegyületét ammonium-fluorid segítségével elbontani, mert ezáltal a folyadék teljesen elszíntelenedik anélkül, hogy azt túlságosan meg kellene savanyítani.

A következő vizsgálatokhoz szükséges  $n/10$  ötvegyértékű antimon oldat készítése helyett olyan kaliumantimonyl-tartaroldatot alkalmaztam, amely valamivel töményebb volt  $n/10$  oldatnál. Ebből az oldatból szükség szerint megfelelő részleteket mértem le, majd erősen megsavanyítva, meghatározott mennyiségű  $n/10$  kaliumbromat-oldatot csurgattam bele. A kaliumantimonyltartar-oldatból lemért részletet úgy választottam meg, hogy a bromat hatására lezajló oxydáció után még kb. egy köbcentiméter  $n/10$  oldatnak megfelelő háromvegyértékű antimon maradjon az oldatban. Az oxydálásra használt  $n/10$  kaliumbromat-oldat titerét ugyanarra a  $n/10$  natriumthiosulfát-oldatra állítottam be, amellyel később az ötvegyértékű antimon által a meghatározáskor kiválasztott jódot mértem. Alapjában véve tehát úgy a vizsgálandó ötvegyértékű antimon-oldat, mint a meghatározásához használt thiosulfát-oldat titerének mértéke egy pontos és állandó titerű  $n/10$  kaliumbromat-oldat volt. Ilyen módon el lehetett kerülni, hogy esetleg problematikus tisztaságú fémantimonból vagy analitikai kémiai szempontból nem kielégítően definiált antimonsóból legyen szükséges törzsoldatot készíteni, azonkívül az antimon atomsúlyát sem kellett a számításnál tekintetbe venni.

A titrálást a következőképen végeztem: Beköszörült üveg dugós 150 cm<sup>3</sup> térfogatú üvegbe mért vizsgálandó oldathoz 20 cm<sup>3</sup> füstölő sósavat adtam, majd vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re egészítettem ki. Azután az oldott oxygen kiűzésére apró részletekben 2 g kaliumhydrocarbonatot szórtam a folyadékba, majd 3 g kaliumjodidot oldottam benne és az üveget a pezsgés megszűnte után bedugtam. Tíz perc múlva a folyadékhoz annyi  $n/10$  natriumthiosulfát-oldatot csurgattam, hogy még legfeljebb 0·5—1·0 cm<sup>3</sup> legyen szükséges. Újabb 5 perc múlva a folyadékban 3 g ammoniumfluoridot oldottam, majd keményítő indikátor alkalmazása nélkül szintelenre titráltam.

A kísérletek eredményei a következők:

Fogyott n/10 natrium- thiosulfat oldat	{	10·05 cm <sup>3</sup>	20·14 cm <sup>3</sup>	30·24 cm <sup>3</sup>
		10·06 "	20·15 "	30·20 "
		10·08 "	20·18 "	30·23 "
		10·05 "	20·16 "	30·24 "
		10·04 "	20·14 "	30·25 "
		10·06 "	20·15 "	30·25 "
K. é.:	10·06 cm <sup>3</sup>	20·15 cm <sup>3</sup>	30·24 cm <sup>3</sup>	
Keresett érték:	10·09 "	20·18 "	30·27 "	
Különbség:	— 0·03 "	— 0·03 "	— 0·03 "	

A változó mennyiségű antimon mérésénél az elfogyott mérő oldat a keresett értéknél állandóan 0·03 cm<sup>3</sup>-el kevesebbnek adódott. Ezen csekély mennyiség azonban elhanyagolható, tehát korrekció alkalmazása csak nagyon szabatos vizsgálatoknál szükséges.



A következő kísérletsorozatban az előírásban közölt sorrendet megváltoztatva az ammoniumfluoridot közvetlenül a kaliumjodid oldása után adtam a folyadékhoz, majd 15 perc multán a kivált jódot mértem.

Fogyott $n/10$	9.77 $\text{cm}^3$	19.80 $\text{cm}^3$	29.58 $\text{cm}^3$
nátriumthio-	9.78 "	19.75 "	29.55 "
sulfát oldat	9.76 "	19.83 "	29.50 "
K. é.:	9.77 $\text{cm}^3$	19.79 $\text{cm}^3$	29.54 $\text{cm}^3$
Keresett érték:	10.09 "	20.18 "	30.27 "
Különbség:	— 0.32 "	— 0.39 "	— 0.73 "

Egy másik kísérletsorozatban pedig először az ammoniumfluoridot oldottam a vizsgálandó oldatban, majd kaliumjodidot téve a folyadékhoz 15 perc elteltével végeztem a titrást.

Fogyott $n/10$	3.35 $\text{cm}^3$
nátriumthio-	4.25 "
sulfát oldat	5.10 "
K. é.:	4.23 $\text{cm}^3$
Keresett érték:	20.18 "

A két utóbbi kísérletsorozat tanúsága szerint az ammoniumfluoridot csupán közvetlen a titrást befejezése előtt szabad a folyadékban oldanunk, különben az eredmény a számított értéknél lényegesen kisebb. Annak az eldöntésére, vajjon mi az oka, hogy ilyen körülmények között kisebb értékeket kapunk, újabb kísérleteket végeztem.

Kb.  $n/10$  kaliumantimonytartarát oldat 20  $\text{cm}^3$ -es részleteit lemérve hozzá 20  $\text{cm}^3$  füstölő sósavat adtam, kiegészítettem vízzel 100  $\text{cm}^3$ -re, majd 2 g kaliumhydrocarbonáttal az oldott levegőt kiűzve a folyadékban 3 g kaliumjodidot oldottam. Végül az így készített oldathoz 20  $\text{cm}^3$   $n/10$  jód-oldatot csurgattam és 15 perc multán a jódot  $n/10$  nátriumthiosulfát-oldattal megtráltam. A következő eredményeket kaptam:

Fogyott $n/10$	18.76 $\text{cm}^3$
nátriumthio-	18.95 "
sulfat oldat	18.86 "
K. é.:	18.86 $\text{cm}^3$
Keresett érték:	20.23 "
Különbség:	1.37 "

A kísérletek fentebbi eredményei azt mutatják, hogy az ötvegyértékű antimon és a jodid-ion között lejárlott reakciót az ammoniumfluorid csak kis mértékben fordítja meg. A két utolsó kísérletsorozat eredményét összevetve pedig az látszik, hogy az említett reakció sebességét csökkenti túlnyomó részben az ammoniumfluorid és ezért szabad az ammoniumfluoridot csak akkor oldanunk a folyadékban, amikor már a reakció az ötvegyértékű antimon és a jodid-ion között befejeződött.

Annak eldöntésére vajjon azon idő alatt, amely a kireagált folyadékban való ammoniumfluorid-oldás és a titrást között eltelik,



nem fordítja-e meg az ammoniumfluorid észrevehetően a reakciót, a következő kísérleteket végeztem. A kísérletek körülményei ugyanazok voltak, mint a megelőző kísérletsorozatban, csupán a  $n/10$  jódoldat mennyisége volt  $1 \text{ cm}^3$ , tehát az a mennyiség, amely az oldatban szokott lenni a meghatározások esetében az ammoniumfluorid oldásakor.

Fogyott $n/10$	{	$0.99 \text{ cm}^3$
natriumthio-		$0.96 \text{ "}$
sulfát oldat		$1.01 \text{ "}$

K. é.:  $0.99 \text{ cm}^3$

Keresett érték:  $1.01 \text{ "}$

Különbség:  $0.02 \text{ "}$

Az ötvegyértékű antimon meghatározásakor jelenlevő körülmények között tehát a reakció 15 perc alatt  $0.02 \text{ cm}^3$  mérőoldatnak megfelelő mennyiséggel megy vissza. Mivel az ammoniumfluorid oldása és a titrálás között legfeljebb 1—2 perc telik el, így az ammoniumfluoridnak eféle hatása nem jön számításba.

Azon megfontolás alapján, hogy a fluorid-ion komplex-képző tulajdonsága miatt csökkentheti az ötvegyértékű antimon és a jodid közötti reakció sebességét, tehát más, az antimonnal komplexet adó anyag jelenléte is káros lehet, a következő kísérletsorozatban kaliumantimonyltartarat helyett antimontrichloridot használtam kiindulási anyagul. Az antimontrichloridból valamivel töményebb, mint  $n/10$  oldatot készítettem, a hidrolisis megelőzésére épen elegendő mennyiségű sósavat alkalmazva. Az oldat eredeti sósavtartalmát azután a meghatározásnál szükséges savanyításnál számításba vettem. Az ötvegyértékű antimonoldatot az antimontrichlorid-oldatból a már ismertetett eljárás szerint állítottam elő. A tartarat-ion távollétében a reakció lezajlására szánt várakozási időt csakugyan lényegesen csökkenteni lehetett. A kísérletek eredményei a következők:

Fogyott $n/10$ natriumthio- sulfat oldat	{	10.05 $\text{cm}^3$	20.11 $\text{cm}^3$	30.16 $\text{cm}^3$
		10.06 "	20.12 "	30.16 "
		10.06 "	20.11 "	30.17 "
		10.05 "	20.09 "	30.17 "
		10.04 "	20.10 "	30.15 "
		10.05 "	20.11 "	30.16 "
K. é:		10.05 $\text{cm}^3$	20.11 $\text{cm}^3$	30.16 $\text{cm}^3$
Keresett érték:		10.06 "	20.12 "	30.18 "
Különbség:		0.01 "	0.01 "	0.02 "

A fentebbi kísérletek tapasztalatai alapján az ötvegyértékű antimon meghatározását a következőkép célszerű végezni:

Az antimonnal komplexet képző iont nem tartalmazó vizsgálandó oldatot beköszörült üveg dugós,  $150 \text{ cm}^3$  térfogatú üvegbe mérve,  $20 \text{ cm}^3$  füstölő sósavval (fs. 1.18) megsavanyítjuk, ha az oldat már előzőleg savat tartalmazott, úgy azt az alkalmazott sósav mennyiségébe beleszámítjuk. Savanyítás után az oldat térfogatát  $100 \text{ cm}^3$ -re egészítjük ki vízzel. Az oldott oxygen kiűzésére apró részletekben  $2 \text{ g}$  kaliumhydrokarbonatot szórunk a folyadékba, majd a pezsgés



megszüntével 3 g kaliumjodidot oldunk benne, az üveget dugójával elzárva. Három perc múlva a folyadékhoz csurgatunk a  $n/10$  natriumthiosulfat-oldatból annyit, hogy a mérés befejezéséhez legfeljebb még  $0.5-1.0 \text{ cm}^3$  legyen szükséges. (Némi gyakorlat után ezt a mennyiséget a vizsgálandó oldat jód színének a halványodásából megállapíthatjuk. Végezhetünk egy előzetes tájékoztató kísérletet is olyformán, hogy a kálium-jodid oldása után 3 perc múlva 3 g ammoniumfluoridot adunk a folyadékhoz, majd azonnal  $n/10$  natriumthiosulfát oldattal színtelenre titráljuk. Így a számított mennyiségnél mintegy fél  $\text{cm}^3$ -rel kevesebb fogy.) Újabb 3 perc múlva 3 g ammoniumfluoridot oldunk a folyadékban és a teljes elszíntelenedésig titráljuk. A vizsgálat befejezése után célszerű az oldatot a titrló edényből azonnal kiönteni, ha ugyanis a fluoridos oldat órákig benne marad, úgy az üveget meghomályosítja. Újabb titrálás előtt az üveget *dugójával együtt* jól ki kell öblíteni, mert ha fluorid marad benne, úgy a következő vizsgálatoknál az antimon és jodid között lezajló reakciót lassítván, alacsony értéket kapunk.

Az ötvegyértékű antimon jodometriás meghatározását réz, bismuth, arsén, vas jelenléte zavarja. Ennélfogva antimon ércék antimon tartalmának a meghatározására a jodometriás mérés kevésbé alkalmas. Viszont jelentősége van a natrium meghatározásánál azokban az esetekben, ahol azt natriumpyroantimonat alakjában célszerű leválasztani.

### Über die jodometrische Bestimmung des fünfwertigen Antimons.

(Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.) Verfasser empfiehlt die jodometrische Bestimmung des fünfwertigen Antimons folgenderweise auszuführen: Die in einer  $150 \text{ cm}^3$  fassenden Glasstöpselflasche sich befindliche Untersuchungslösung wird mit  $20 \text{ cm}^3$  rauchender Salzsäure versetzt und mit Wasser auf  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt. Nach dem Vertreiben des Luftsauerstoffes aus der Reaktionsflüssigkeit mittels 2 g Kaliumhydrocarbonates wird in die Lösung 3 g Kaliumjodid gestreut und die Flasche mit ihrem Stöpsel verschlossen. Nach 3 Minuten wird das ausgeschiedene Jod mit  $n/10$  Natriumthiosulfat titriert. Das Titrieren wird etwa  $0.5-1.0 \text{ cm}^3$  vor dem Endpunkt unterbrochen. Nach weiteren 3 Minuten wird in der Flüssigkeit 3 g Ammoniumfluorid gelöst und ohne Anwendung von Stärkelösung bis auf völliges Entfärben autitriert.

L. Szebellédy.

## Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról.

Takács Erzsébet-től.

Közlemény a magy. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből.

I. Ma már kétségtelen, hogy a barna színű jódoldatokban jód-szolvátok foglaltatnak és ezektől ered az oldat barna színe. Számos vizsgálat eredménye szerint ezen szolvátképződésben egy-egy molekula  $\text{J}_2$  és egy-egy oldószer-molekula vesz részt. Ha tehát A-val jelöljük a jódot barna színnel oldó anyag molekuláját, akkor a barna oldatokban ilyen egyensúly áll fenn:





*Hildebrand* és *Glascock* kolorimetriásan, majd *Gróh Gyula* kezdeményezésére *Radványiné Domby Mária* és *Urbanek László* spektrálfotometriás úton, *Lányi Kálmán* pedig az oldhatóság növekedés módszerével megállapította a fenti reakció egyensúlyi állandóját többféle, nem szolvatáló (jódot ibolyaszínnel oldó) közegben és többféle szolvatáló (jódot barnaszínnel oldó) anyag esetében.<sup>1</sup>

Felmerült már most az a kérdés, hogy szolvátképző anyagok jelenlétében — épen a szolvátképződés folytán — megváltozik-e a jód reakcióképessége, vagyis hogy a *nem szolvatált és szolvatált jód reakcióképessége közt van-e különbség.*

E kérdés tanulmányozása céljából olyan, lehetőleg egyszerű reakcióra volt szükségem, mely a jód és valamely pl. telítetlen vegyület között, a jódot ibolyaszínnel oldó közegben, jól mérhető sebességgel folyik le. Ilyen reakciót az irodalomban nem találtam. Aránylag legalkalmasabbnak a *Szelestey Gyula* által tanulmányozott, jód és erukasav között végbemenő addíció látszott.

*Szelestey* szerint e reakció sebessége az erukasav koncentrációjának első hatványával, a  $J_2$  koncentrációjának pedig harmadik hatványával arányos.<sup>2</sup> A reakció tehát összevéve quadrimolekulárisan, a jódra nézve trimolekulárisan folyik le. *Szelestey* szerint valószínű, hogy három jódmolekula asszociál egy hatatomos jódmolekulává:  $3J_2 \rightleftharpoons J_6$  és egy ilyen hatatomos jódmolekula reagál az erukasavval. Ha tehát *E* az erukasavat és  $EJ_2$  az addíciós terméket jelenti, akkor a reakció egyenlete:



Miután a hatatomos jódmolekulák koncentrációja a fenti egyenlet szerint a  $J_2$ -koncentráció harmadik hatványával arányos, vagyis, ha az egyensúlyi állandót *C*-vel jelöljük:

$$[J_6] = C[J_2]^3$$

ezért az addíció sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = k''C[E][J_2]^3 - k'[EJ_2][J_2]^2$$

avagy, ha  $k''C = k$ , akkor:

$$\frac{dx}{dt} = k[E][J_2]^3 - k'[EJ_2][J_2]^2 \quad 3.$$

Feltevésének helyességét egyrészt az a körülmény igazolja, hogy igen különböző kezdő erukasav- és jódkoncentrációk esetén is *k* értéke azonosnak adódik, másrésztől összhangzásban áll feltevéseivel az addíció sebességének látszólagosan negatív hőmérséki koefficiense. Adatai szerint ugyanis a reakció sebessége alacsonyabb hőmérsékleten nagyobb, mint magasabb hőfokon, amit úgy magyaráz, hogy a tem-

<sup>1</sup> Über das Gleichgewicht zwischen Jod und Jod in brauner Farbe lösenden Lösungsmitteln. Zeitschr. für anorg. u. allg. chem. 162. 287 (1927).

<sup>2</sup> Bölcsészdoktori Értekezés (1927.) Über die Existenz von sechsatomigen Jodmolekülen in Lösungen des Jods in  $CS_2$  und  $CCl_4$ . Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 162. 333 (1927).



peratura növekedésével a  $J_6$ -molekulák koncentrációja nagyobb mértékben csökken, mint amilyen mértékben az addíció valódi sebessége növekedik.

II. Célom elérése érdekében alkalmasnak látszott a jód és erukasav közt, széntetrakloridos, vagy széndiszulfidos közegben lejátszódó addíció sebességét, ismert mennyiségű éteradagok jelenlétében vizsgálni és az eredményekből következtetni, hogy a jódéter szolvátképződés milyen befolyással bír a jód kémiai aktivitására. Ha, mint várható volt, az éter által szolvát alakjában lekötött jód a  $J_6$  képződés szempontjából inaktív válik, az addíció sebességének éter jelenlétében csökkennie kell. E csökkenéssel egyúttal a 2-ik egyenlet szerint lefolyó reakció egyensúlyi állapotának eltolódása is következik.

*Vizsgálataimban tehát az éterkoncentráció és ezen sebesség-, illetőleg egyensúly-eltolódások kvantitatív összefüggését kerestem.*

III. Mielőtt ezekhez a tulajdonképeni kísérletekhez hozzáfogtam volna, szükségesnek mutatkozott *Szelestey* néhány kísérletét javított methodikával megismételni (IV—VI. pont), továbbá a *Szelestey* által tanulmányozott érdekes reakcióra vonatkozólag a vizsgálatokat kiegészíteni (VII—VIII. pont). A tulajdonképeni éteres kísérleteket csak ezeket követőleg ismertetem (IX—XIII. pont).

IV. A kísérletekhez használt széntetrakloridot és széndiszulfidot *Szelestey* értekezésében közölt methodusok szerint tisztítottam. Az étert vízzel mostam, kalciumkloriddal szárítottam, végül szilárd nátriumhidroxiddal hagytam állni és fém nátriumról desztilláltam. Az erukasavam a legtisztább „*Kahlbaum*“ preparátum volt. Erukasav tartalmát középértékben a *Winkler*-féle jód-brómszámmal 100·12%-nak találtam.

A kísérleteket fénymentes helyen, ú. n. „fekete szobában“ végeztem. Külön-külön készítettem jód- és erukasav-oldatokat széntetrakloridos, vagy széndiszulfidos közegben. Az étert az oldás könnyítése végett a jódoldatokhoz mértem. Az oldatokat néhány órai temperálás után egy adott pillanatban összeöntöttem és időnként próbákat vettem.

Mindenekelőtt néhány kísérletben megismételtem *Szelestey* 25·0 C°-on, széntetrakloridos közegben végzett, 0·05 mol. jód és 0·05 mol. erukasav koncentrációkból kiinduló kísérletét, módszerének szigorú betartása mellett. A reakciósebesség koefficienseit az általa megadott módon számítottam ki.<sup>1</sup> Minthogy a kapott sebesség-koefficiensek középértéke azonos *Szelestey* ugyanilyen feltételekkel végzett kísérletének sebességállandóival, kísérleteim táblázatainak közlését mellőzöm.

Eredményeim középértékének egyezése mellett is hátrányos volt azonban a koefficiensek egymás közötti aránylag nagy eltérése, ami különben *Szelestey* kísérleteinél is mutatkozott. Annál is inkább ki kellett ezen eltéréseket küszöbölni, mivel ezen kísérletek az éterrel végzendő kísérleteim alapjául szolgáltak.

E végből *Szelestey* módszerén egyrészt annyiban változtattam, hogy megrövidítettem a próbavétel és jód közönbösítése közti időtartamot. Míg ugyanis *Szelestey* pipettával vette a próbákat oly edénybe, melybe előzőleg belemérte a várhatóan szükséges nátriumthioszulfát legnagyobb részét s aztán folytatólagosan titrált nátriumthioszulfáttal,

<sup>1</sup> Bölcsészettudományi Értekezés, 9—11. oldal (1927).



addig én úgy jártam el, hogy a reakcióelegyet fecskendező-palack-szerű edényben tartottam a termosztátban s ebből komprimált levegővel fúvattam ki a próbákat oly edénybe, melyben *feleslegben* volt a nátriumthioszulfát. A nátriumthioszulfát feleslegét jóddal visszatitáltam. A mondottakból következik, hogy a próbák súly szerint vétettek s a próbák térfogatát utólag, számítással kellett meghatároznom. Megállapítottam külön kísérletekkel, hogy a dijóderukasav bomlása, vagyis fölös nátriumthioszulfát jelenlétében a reakció visszaalakulása nem hatott zavaróan. *Szelestey* a titrálás befejezését kénytelen volt világosságon végezni, amelynek folyamán a reakció fokozott mértékben haladhatott előre. A fenti próbavételes eljárás mellett ez a hiba sem szerezhet kísérleteimben.

V. A következő széntetrakloridos, illetőleg széndiszulfidos közegű kísérletek táblázataiban *a* jelenti a jód kezdeti, *b* az erukasav kezdeti, *x*<sub>1</sub> a reakciótermék egyensúlyi koncentrációját mol/liter egységben; *t* a reakció kezdete óta eltelt időt percekben, *a* — *x* a *t* időnek megfelelő jódkoncentrációt; végül *k* jelenti a sebességi koefficienseket, melyeket *Szelestey*, már idézett egyenlete szerint számítottam ki.

(Folytatjuk.)

#### A Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szakosztályának 1930. évi január hó 28-án tartott 240. ülése.

Az ülés első tárgyaként *Gróh Gyula* ismertette *Takács Erzsébet* dolgozatát, melynek címe: „Vizsgálatok a jód szolvatációjáról és a hatatomos jódmolekulákról.” Előadó bevezetéseken röviden összefoglalta *Szelestey Gyula* dolgozatát a hatatomos jódmolekuláról (l. e folyóiratot) és így rámutatott a célra, mely előtte lebegett, mikor a most elkészült munka témáját kiadta.

Az előadás után *Dubovitz Hugó* kérdezte az előadótól nem terjesztette-e ki vizsgálatait más telítetlen zsírsavakra is, főleg a szappaniparban fontosakra, ahol éppen a jódszám meghatározása miatt volna fontos a reakció lefolyását pontosan ismerni. *Gróh* válaszában kijelentette, hogy foglalkozott e gondolattal, de a kísérleti nehézségek már az erukasavnál is nagyok és ezért nem folytatott szappaniparban fontos telítetlen zsírsavakkal kísérleteket.

*Schay Géza* kérdezte azután, miképpen történt a két egyidőben lefolyó reakció sebességének kiszámítása.

Ezután *Szebellédy László* tartotta meg előadását: „A kalium és nátrium egymásmellett való meghatározása”-ról.

Több tárgy nem lévén *Zemplén Géza* elnök az ülést bezárta.

#### A Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szakosztályának 1930. évi február hó 25-én tartott 241. ülése.

Az ülés egyetlen tárgya *Pacsu Jenő* előadása volt: „ $\beta$ -alkoholglukozidok átalakítása  $\alpha$ -glukozidokká” címmel.

Előadó ismertette a cukrok szerkezetére vonatkozó újabb elméletet és ebből kiindulva saját kísérleti eredményeiről referált. Megemlítette, hogy  $\alpha$ -glukozidok előállítása, eljárása szerint, titánchloriddal ma már nem okoz nehézséget és így az  $\alpha$ -vegyületek tanulmányozása is lehetővé vált.

*Zemplén Géza* elnök az előadás kiegészítéseken bővebben mondta el a titánchloridnak e reakcióknál való alkalmazásának történetét, amit, miként az előadó is említett, ő ajánlott.

Ezután az ülést bezárta.



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÜCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHERTZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2—81.

VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!

## Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézet

BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Hosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

Hőmérők  
Barométerek

Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti áron.

Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.







# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV

SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN

VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA

'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENO

1930. MÁRCIUS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



# TARTALOM.

Oldal

<i>Hatos Géza és Goll György:</i>	Hidrogénion-koncentráció meghatározása fázishatáros kombinációval, különös tekintettel a talajvizsgálatokra . . . . .	33
—	Über die bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels der Haber-Klemensiewicz'schen Glaskette, mit besonderer Rücksicht auf die Bodenuntersuchungen	39
<i>Dr. Szabellédy László:</i>	A vas meghatározása kaliumbichromattal . . . . .	40
—	Über die Bestimmung des Eisens mit Kaliumbichromat	44
<i>Takács Erzsébet:</i>	Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról . . . . .	45

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

**Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. MÁRCIUS

3. FÜZET.

## Hidrogénion-koncentráció meghatározása fázishatáros kombinációval, különös tekintettel a talajvizsgálatokra.

*Hatos Géza és Goll György-től.*

A hidrogénion-koncentráció közvetlen meghatározására a vizsgálandó oldatba merülő hidrogénelektród és valamely — a normál hidrogénelektródhoz képest ismert — összehasonlító elektród közti potenciálkülönbséget kell megmérnünk. A hidrogénelektródot úgy állítjuk elő, hogy a platinakorommal bevont platinadrótot vagy lemezt hidrogénnel telítjük, de még egyszerűbben úgy, hogy a síma, fényes felületű platinadrótot vagy lemezt a chinhydronnal elegyített vizsgálandó folyadékba mártjuk. Ez utóbbi esetben olyan hidrogénelektródunk van, amelynek hidrogénnyomása az 1 atm. nyomású hidrogéngázban tartott hidrogénelektródéhoz képest rendkívül kicsiny. Ha szem előtt tartjuk azt, hogy azonos hidrogénion-koncentrációjú oldatba merülő hidrogén- és chinhydron-elektród között 18°-on 704,8 millivolt potenciálkülönbség mutatkozik, akkor e kombinációra a következő összefüggés érvényes:

$$704,8 = K (\log P_{H_2} - \log P_{Ch}),$$

hol  $K = \frac{57,77}{2} = 28,88$ .  $P_{H_2}$  a hidrogénelektród hidrogénnyomását,  $P_{Ch}$  pedig a chinhydron-elektródét jelenti.  $P_{H_2} = 1$  esetén a fenti összefüggés szerint  $\log P_{Ch} = -24,4$ , vagyis  $P_{Ch} = 10^{-24,4}$  atm. A chinhydron-elektródot tehát  $10^{-24,4}$  atm. hidrogénelektródnak tekinthetjük.<sup>1</sup>

A kétféle elektróddal a hidrogénion-koncentrációra azonos eredményeket kapunk, ha tiszta savoldatokat vagy csak igen gyengén lúgos oldatokat — ha a hidrogénion-koncentráció nem kisebb mint  $3,16 \cdot 10^{-9}$ , avagy  $p_H$  nem nagyobb 8,5-nél, — illetve pufferoldatokat mérünk. Nem tekintve azt, hogy a chinhydron-elektróddal való munka sokkal egyszerűbb és gyorsabb is, ezen elektród olyan esetekben is használható, mikor a közönséges hidrogénelektródot erős redukáló hatásánál fogva nem alkalmazhatjuk.

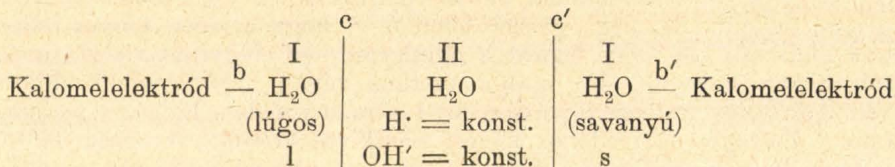
<sup>1</sup> A chinhydron-elektródra nézve lásd a magyar szakirodalomban *Hatos G.*: „A chinhydron-elektród alkalmazása talajvizsgálatoknál.” Kísérletügyi Közlemények 1925. évf. 3—4. füzet 158. old.; továbbá „Adatok a chinhydron-elektród használatához.” Kísérletügyi Közlemények 1927. évf. 4. füzet 381. old.



Többé-kevésbbé eltérő eredményeket kapunk a talajok hidrogén-ion-koncentrációjának értékére is, ha a meghatározást közönséges hidrogén- vagy chinhydronelektróddal végezzük. Az eltérések okait itt részletesebben nem tárgyalhatjuk, mindössze csak annyit kívánunk megemlíteni, hogy míg a kétféle elektróddal nyert értékek sokszor jól egyeznek, más esetekben azonban tetemes eltérések (1,0—1,5  $p_H$  érték) mutatkoznak; eltérések esetén általában a hidrogénelektrod használatával talajvizsgálatoknál a  $p_H$ -érték kisebbnek adódik.

Hogy a talajok vizsgálatánál a kétféle eljárással kapott  $p_H$ -érték közül melyiket tekintjük helyesebbnek, illetve, hogy a chihydronos eljárás megbízhatóságát tanulmányozzuk, szükségét láttuk annak, hogy olyan eljárást keressünk, amelynél a meghatározást közvetlenül elektromos méréssel végezhetjük anélkül, hogy az említett elektródokat kellene használnunk.

*Haber* és *Klemensiewicz*<sup>2</sup> vizsgálatai nyomán olyan eljárás kínálkozott, amellyel ennek a feladatnak a megoldását remélhettük. Ha ugyanis két különböző hidrogénion-koncentrációjú vizes oldatot olyan vízfázissal képzelünk egymástól elkülönítve, amelyben a hidrogén- és hidroxilionok száma állandó és egyforma, akkor ennek felhasználásával a következő kombinációt írhatjuk fel:



A  $E_c - E_{c'}$  erőkülönbséget a következő egyes összefüggésekből lehet kiszámítani:

$$E_c = -RT \ln C_{H(I)} + \text{konst.}_c$$

$$E_{c'} = -RT \ln C_{H(II)} + \text{konst.}_{c'}$$

Az előjel mindkét esetben az I fázisra vonatkoztatva.  $C_{H(I)}$  a lúgos oldat hidrogénion-koncentrációját,  $C_{H(II)}$  pedig a savanyú oldatét jelenti. A két erő különbsége:

$$E_c - E_{c'} = RT \ln \frac{C_{H(II)}}{C_{H(I)}}$$

$E_c - E_{c'}$  azt mutatja, hogy  $I_1$  mennyivel pozitívabb  $I_2$ -hez képest. Az  $E_c - E_{c'}$  erőkülönbséghez  $b$  és  $b'$  helyeken fellépő, *Nernst-Planck* szerint kiszámítható  $E_b$  és  $E_{b'}$  erő járul, amelynek értéke azonban alkalmas módon lecsökkenthető. A lúggal összekötött kalomelelektrod a pozitív sarok.

A II fázisnak a vízre és ionjaira nézve áteresztőnek kell lenni, savanionok és báziskationok benne feltevésszerűen nem lehetnek akkora koncentrációjúak, melyek  $C_{H(II)}$  és  $C_{OH(II)}$  ionkoncentrációkhoz képest mérhetően nagyok. Ez a feltétel teljesítve van, ha a sav és lúg a II fázisba egyáltalában nem hatolhat be s következőképpen

<sup>2</sup> Haber, F. und Klemensiewicz, Z. „Über elektrische Phasengrenzkräfte.“ Ztschr. f. phys. Chemie, 1909. 67. kötet 385. old.



nem is mehet rajta keresztül. Ennek a feltételnek eleget tesz olyan vízfázis, mely sav- és lúgra nézve átjárhatatlan. Elvileg ez a kívánt feltétel akkor is teljesítve van, ha a II fázisban sav vagy lúg oldódik ugyan, de benne nem disszociálódik. Az elméleti fejtegetéseket illetően a <sup>2</sup> alatt említett eredeti dolgozatra utalunk.

Kérdés már most, hogy a II fázisra nézve megkívánt feltételt hogyan lehet teljesíteni. Ismeretes, hogy az üveg vizet képes a felületén megkötni, e jelenség természetét különösen *Schott*<sup>3</sup> és *Förster*<sup>4</sup> tanulmányozták. Az erre vonatkozó vizsgálatok alapján *Haber* és *Klemensiewicz* arra következtettek, hogy a jól benedvesített üveg felületeivel olyan vízfázist létesíthetnek, amelyben a hidrogén- és hidroxilionok száma semmi vagy legalább is semmi észrevehetőbb változást nem szenved, ha a benedvesítő folyadékot egyszer savanyúnak, másszor pedig lúgosnak választják. Ez esetben az üveg határán a teoretikus erőnek kell fellépni. Ennek a lehetőségét *Cremer*<sup>5</sup> inkább csak kvalitatív értékű megfigyeléséből is gyanították.

*Haber* és *Klemensiewicz* úgy találták, hogy a könnyen olvadó türingiai üveg határfelületein fellépő erők a teóriával olyan jó meg egyezésben vannak s ezen erők olyan jól mérhetőek, hogy ezen alapon titrálási eljárást dolgoztak ki. Erre a célra ők a következő elrendezést állították össze. Türingiai, vékonyfalú kis kémcső végét mintegy 2,5 cm átmérőjű gömbbő fújták s azután a gömböt kigőzölés és a mérés idejéig vízben való tartás után sav- vagy sóoldattal töltötték meg. A gömb folyadékába platinadrótot mártottak, mely drót azután egyik elektród gyanánt szolgált. A titrálandó folyadékot 150 cm<sup>3</sup>-es hengerüvegbe tették, ebbe helyezték bele az üveggömböt; a titrálandó folyadékot 1 n KCl-os kalomelelektróddal kötötték össze. A két elektródot felváltva kötötték a quadráns- vagy binánszelektrométerhez, miközben az egyik elektród földelve volt. A titrálás közben megmért potenciálváltozásokból a titrálás végpontját egyezőnek találták a fenoltftalein indikátor használatával nyert értékkel.

Mint már említettük, a célunk az volt, hogy a *Haber-Klemensiewicz*-féle kombinációt hidrogénion-koncentráció meghatározására használjuk. Tekintsünk e végből a már előbb feltüntetett

$$E_c - E_{c'} = RT \ln \frac{C_{H(I s)}}{C_{H(I l)}}$$

összefüggést s tegyük fel, hogy az említett b- és b'-nél fellépő potenciálokat alkalmas elrendezéssel lecsökkenthetjük. Ha az  $E_c - E_{c'}$  erőkülönbséget millivoltokban vesszük, akkor  $RT \ln$  helyébe 0,19844 (273 + t) log értéket téve, a következő összefüggést írhatjuk fel:

$$E_c - E_{c'} = 0,19844 \cdot (273 + t) \cdot \log \frac{C_{H(I s)}}{C_{H(I l)}},$$

$$\text{vagy másképen} \quad \log \frac{C_{H(I s)}}{C_{H(I l)}} = \frac{E \text{ millivolt}}{0,19844 \cdot (273 + t)},$$

<sup>3</sup> Ztschr. f. Instrumentenkunde, 1889. 9. kötet, 86. old.

<sup>4</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 1892. 25. kötet, 2494. old. és 1893. 26. kötet, 2915. old., továbbá Ztschr. f. analyt. Chemie, 1894. 34. kötet, 381. old.

<sup>5</sup> Ztschr. f. Biologie, 1906. 47. kötet, 562. old.



de  $\log C_{H(I s)} = -p_{H(I s)}$ ,  $\log C_{H(I l)} = -p_{H(I l)}$ , tehát

$$-p_{H(I s)} + p_{H(I l)} = \frac{E \text{ millivolt}}{0,19844 \cdot (273 + t)}$$

$$p_{H(I l)} = \frac{E \text{ millivolt}}{0,19844 \cdot (273 + t)} + p_{H(I s)}$$

vagyis, ha  $p_{H(I s)}$ -t ismerjük, akkor az ismeretlen  $p_{H(I l)}$ -értéket megkapjuk, ha a kombináció két egyforma kalomelelektródja között mért  $E$  millivolt értéket az illető hőfokhoz tartozó ú. n.  $\vartheta$ -érték ezerszeresével osztjuk és az így nyert hányadoshoz az ismert  $p_{H(I s)}$ -értéket hozzáadjuk. Egyszerű és önként értetődő az, hogy amelyik folyadékkal összekötött elektród a pozitív sarok, annak a  $p_H$ -értéke nagyobb, vagyis, ha az ismert  $p_{H(I s)}$ -értékű összehasonlító oldattal összekötött kalomelelektród a pozitív sarok, akkor a hányadost ennek  $p_H$ -értékéből levonva, ha pedig az összehasonlító oldattal összekötött kalomelelektród a negatív sarok, akkor meg a hányadost ennek  $p_H$ -értékéhez adva kapjuk az eredményt.

Egyébként megjegyezzük, hogy a *Haber-Klemensiewicz*-féle kombinációnak ezen célra való használhatóságát *Michaelis*<sup>6</sup> már előbb leírta; a közölt levezetéssel csak a könnyebb áttekintést kívántuk szolgálni.

Méréseinknél a *Haber-Klemensiewicz*-féle kombinációt úgy használtuk, hogy a vékonyfalú üveggömbbe ismert  $p_H$ -értékű oldatot öntöttünk s ezt az oldatot telített KCl-os agareső útján összekötöttük az egyik telített KCl-os kalomelelektróddal. A gömböt azután a vizsgálandó folyadékba mártottuk és ezt a folyadékot ugyancsak az előbb említett módon a másik telített KCl-os kalomelelektróddal kötöttük össze. A használt elektródok legalább néhány tized millivoltra egyformák voltak. A potenciálkülönbség mérésére *Dolezalek*-féle quadránselektrométert használtunk. Az elektrométerrel quadránkapcsolásban mértünk; az elektrométer beállításával és a tífeszültség választásával elértük azt, hogy a *Weston*-normálem bekapcsolásakor mintegy 200 mm skálakitérés mutatkozott. Minthogy a táveső száleresztjével még 0,1 mm kitérés megfigyelhető volt, méréseinket 0,5 millivolt körüli pontossággal végezhattuk. A mérőcella az elektródokkal együtt a lehető leggondosabb szigeteléssel volt összeállítva; a jó szigetelést méréseink alatt külön is ellenőriztük.

Mielőtt a kitűzött feladat elvégzéséhez kezdtünk volna, a módszer használhatóságát tanulmányoztuk. Ezen előzetes vizsgálatainknál úgy mutatkozott, hogy a könnyen olvadó üvegből készített igen vékonyfalú gömbök (0,01–0,02 mm falvastagság) használatával olyan eredményeket kaptunk, melyek a várakozásunknak megfelelték. A gömböket használatba vétel előtt kigőzöltük és desztillált vízben tartottuk. Külön megmért  $p_H$ -értékű savoldatokkal nyert eredmények jól megközelítették a teoretikusan számított értékeket; azonban nagyobb mértékben eltérő sókoncentrációjú oldatok használatánál azt láttuk, hogy a várható eredményekhez képest ilyenkor kisebb-nagyobb különbségek mutatkoznak. Így pl. egyik kísérletünkben a gömbbe  $p_H = 7,00$  értékű *Palitzsch*-oldatot téve és a gömböt  $p_H = 8,94$  értékű *Palitzsch*-

<sup>6</sup> Michaelis, L., „Die Wasserstoffionenkonzentration,” 1922. I. rész, 167. old.



oldatba mártva, az elektródok között 18,5<sup>0</sup>-on 102,5 millivoltot mérünk. Ennek megfelel  $p_h = 1,77$ , amit hozzáadva (a külső oldathoz kapcsolt elektród volt a pozitív sarok) 7,00-hoz, a külső oldatra  $p_h = 8,77$  adódott a várt 8,94 helyett. Mint ebből is láthatjuk, az eltérés nem volt számottevőbb, mindazonáltal a továbbiakban a gömböt az alább leírt méréseinknél nem sótartalmú pufferoldatokkal, hanem 0,001 n kénsavval töltve használtuk.

Ezután áttértünk a talajok  $p_h$ -értékének mérésére. A talajokat elegendő mennyiségű vízzel jól összekevertük, azután ülepedni hagytuk, majd a derültebb részt a sűrű, leülepedett résztől különválasztva, mind a két részben elvégeztük a  $p_h$ -érték meghatározást — éspedig mindig egyidejűleg — a chinhydronos eljárással és az ismertetett kombinációval. A chinhydronos eljárásnál az elektród mozgatása közben 2 perc múlva leolvasott potenciálkülönbséget vettük számításba, megjegyezve azt, hogy az eddig vizsgált talajoknál az első leolvasást követő 3 perc múlva a potenciálkülönbségben az eredményt észrevehetőbben változtató eltérést nem tapasztaltunk. A chinhydronos eljárásnál a potenciálkülönbség meghatározására *Franke*-féle kompenzációs készüléket használtunk kapilláris elektrométerrel. A chinhydronos eljárásra igénybevett 5 perc alatt az ismertetett kombinációval való mérés is elvégezhető volt éspedig úgy, hogy a külső térbe helyezett folyadék, illetve pép közben való megkeverésével több leolvasást tudtunk végezni. A nyert eredményeket az alábbi I. táblázatba foglalva mutatjuk be.

I. táblázat.

A talajminta megjelölése	$p_h$ -érték			
	Pép fölötti folyadéokban		Pépben	
	Ch	H-K	Ch	H-K
1. Szélmező, F. V.	6,40	6,52	6,50	6,70
2. Karcag, 10.	7,95	8,01	8,28	8,19
3. Tiszakeszi	7,63	7,60	8,38	8,35
4. Farkasdomb	6,25	6,36	—	—
5. Bődönhát	6,06	6,02	—	—
6. Somogyszentimre	5,85	5,83	5,80	5,72
7. Karcag, 11.	7,85	7,95	8,35	8,16
8. Holland B. 1458.	6,99	7,05	7,23	7,17
9. Hűvösvölgy A	4,72	4,73	4,80	5,01
10. Hűvösvölgy B	5,12	5,10	5,18	5,24
11. Hűvösvölgy C	7,96	7,91	8,19	7,97
12. Ecsedi 77.	3,92	4,09	—	—
13. Ecsedi 80.	7,76	7,80	7,51	7,32
14. Újszóló	7,88	7,84	7,81	7,78
15. Ezerjő 53.	7,75	7,72	7,60	7,66

**Jegyzet:** Ch a chinhydronos eljárással, H-K a *Haber-Klemensiewicz*-féle kombinációval nyert értéket jelenti.



Az eredmények összevetéséből azt látjuk, hogy a talajpép fölötti, többé-kevésbé derült folyadékban a kétféle eljárással eléggé egyező értékeket nyertünk; számbavehetőbb, mintegy 0,1  $p_H$ -értéknyi eltérés a vizsgált 15 eset közül csak 4 esetben mutatkozott. Nagyobb, mintegy 0,2  $p_H$ -értéknyi különbségeket kaptunk a kétféle eljárással akkor, amikor a méréseket sűrű pépben végeztük.

A közölt méréseken felül néhány különösebb eredményünkről is beszámolhatunk. Ugyanis végeztünk olyan vizsgálatokat is, hogy mintegy 200 g talajt 40 cm hosszú üveghengerekbe tettünk s azután a térfogatának megfelelő ötszörös-hatszoros mennyiségű vízzel jól összeráztuk. A hengereket 12 óráig állni hagytuk, majd a hengerekből — felülről lefelé haladva — bizonyos részleteket kipipettáztunk. Ezekben a kivett részletekben, végül pedig a hengerekben maradt sűrű pépben a  $p_H$ -értéket mind a két eljárással meghatároztuk. Ilyen vizsgálatainkból az alábbi eredményt közöljük (II. táblázat.)

II. táblázat.

A talajminta megjelölése	A rétegek sorrendje	$p_H$ -érték	
		Ch	H-K
I.	1. (legfelső) rétegben	6,11	6,14
	2. "	6,16	6,18
	3. (sűrű pép) "	6,27	6,20
II.	1. (legfelső) "	7,36	7,42
	2. "	7,21	7,24
	3. (sűrű pép) "	8,00	7,76
III.	1. (legfelső) "	5,80	5,89
	2. "	5,85	5,83
	3. "	5,83	5,81
	4. (sűrű pép) "	5,80	5,72

E vizsgálatainknál is a kétféle eljárással meghatározott  $p_H$ -értékek között elég jó megegyezés mutatkozik. De e vizsgálatok a (közöltek közül különösen a II. mintára vonatkozó) azt is elárulták, hogy az ülepedés mértéke, illetve a szuszpendált részek mennyisége és minősége a talaj  $p_H$ -értékére befolyással van. Éppen ezért biztosan állítható, hogy a talajszuszpenzióknak valami módon való derítésével többé-kevésbé eltérő  $p_H$ -értéket nyerünk a nem derített, különösen pedig a sűrű szuszpenziókban mértekhez képest.<sup>7</sup> A kétféle módon mért  $p_H$ -értékek kielégítő egyezéséből erre biztosan következtethetünk s így a mutatózó eltéréseket nem számolhatjuk el a chinhydrónos eljárás esetleges hibájával.

<sup>7</sup> Clark, N. A. and Collins, E. R., „The quinhydrone electrode and the soil reaction.“ Soil Science, 1927. évf., 6. szám 453. old.



Ezen utóbbi állításra szolgáljon bizonyságul az, hogy pl. az előbbi táblázatban feltüntetett háromféle talajnak spontán, bizonyos fokig derült, továbbá bárium-szulfáttal derített oldatában<sup>8</sup> a kétféle mérési módszerrel a  $p_H$ -érték a következőképpen adódott (III. táblázat.)

III. táblázat.

A talajminta megjelölése	A kezelés neve	$p_H$ -érték	
		Ch	H-K
I.	Spontán derült oldatban	6,52	6,72
	BaSO <sub>4</sub> -tal derített „	7,15	7,40
II.	Spontán derült „	7,62	7,56
	BaSO <sub>4</sub> -tal derített „	7,78	7,68
III.	Spontán derült „	5,80	5,81
	BaSO <sub>4</sub> -tal derített „	6,20	6,33

Az eddig végzett összehasonlító vizsgálataink alapján a chinhydronos eljárás a talajok  $p_H$ -értékének meghatározására eléggé megbízhatónak látszik, bár ennek határozott kijelentésére — tekintve a talajok rendkívüli változatosságát — természetesen még további vizsgálatok lesznek szükségesek. Az erre irányuló munkánkat folytatjuk.

\*

Dolgozatunkat a Kir. József Műegyetem kémiai-fizikai tanszékén készítettük. Hálás köszönetünket fejezzük ki a tanszék vezetőjének, *Strauss Hermann* professzor úr Öméltóságának, ki nemcsak alkalmat adott erre, hanem munkánk végzésében is hathatósan támogatott bennünket.

### Über die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mittels der Haber-Klemensiewicz'schen Glaskette, mit besonderer Rücksicht auf die Bodenuntersuchungen.

Von G. Hatos und Gy. Goll.

Die Verfasser studierten die Brauchbarkeit der *Haber-Klemensiewicz'schen* Glaskette zur Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration. Mit ihren Versuchen haben Sie die Erfahrungen gemacht, dass die erwähnte Kombination für diesen Zweck mit annehmbarer Genauigkeit gebraucht werden kann.

Mit Rücksicht darauf, dass bei der Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration bzw. der  $p_H$ -Werte der Böden zwischen den mit der Anwendung von Hydrogen- und Chinhydron-elektrode gewonnenen Messresultaten oft erhebliche

<sup>8</sup> Kühn, S. und Scherf, E., „Über zwei neue Indikatorengemische... und über die Feldmethoden zur kolorimetrischen Bestimmung des  $p_H$  von Böden.“ *Proceedings and Papers of the First Intern. Congress of Soil Science*. 1927. Volume II.



Unterschiede sind, haben die Verfasser mit der *Haber-Klemensiewicz*'schen Glas-kette und mit der Chinhydronelektrode gleichzeitig mehrere Böden untersucht um zu konstantieren, welche Ergebnisse diese Verfahren liefern.

Bei den untersuchten 15 Böden haben die Verfasser die ph-Werte mit der Zuhilfenahme beider Methoden als beinahe übereinstimmend gefunden. Besonders gut stimmten die Resultate, wenn man zur Bestimmung eine dünne wässrige Suspension gebraucht hatte, in diesen Fällen stimmten die ph-Werte ca auf 0,1 überein; in ganz dicken Suspensionen zeigten sich aber etwas grössere Schwankungen, welche sich von 0,2 bis 0,3 ph-Werte beliefen.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen zeigt sich die Chinhydronelektrode für die Bestimmung der ph-Werte der Böden als ziemlich verlässlich. Wegen der Verschiedenartigkeit der Böden haben die Verfasser die Absicht diese Untersuchungen noch weiterhin fortzusetzen.

## A vas meghatározása kaliumbichromattal.<sup>1</sup>

*Dr. Szebellédy László-tól.*

A vas meghatározására leggyakrabban a *Marguerite*<sup>2</sup> ajánlotta kaliumhypermanganatos titrálást, illetőleg annak *Zimmermann* és *Reinhardt*<sup>3</sup> módosította alakját, vagy a *Penny* és *Schabus*-tól<sup>4</sup> származó kaliumbichromatos módszert használják.

Ez utóbbi eljárásnak nagy előnye, hogy chloridok jelenléte a mérés eredményét nem változtatja meg, azonkívül a kaliumbichromat mérőoldat titere is állandóbb.

*Penny* és *Schabus*<sup>5</sup> szerint a ferro-ion és dichromat-ion között lezajló reakció végét úgy állapítjuk meg, hogy a bichromat-mérőoldatnak a ferro iont tartalmazó vizsgálandó folyadékba csurgatása közben csepről-csepre haladva, vörös vérlúgsóoldatban áztatott szűrőpapírral a Turnbull-kék reakciót adó ferrosavnak az eltűnését észleljük.

*J. Knop*<sup>6</sup> a kaliumbichromatos vas meghatározásnál az eljárást gyorsabbá teszi diphenylaminnek, mint oxydációs-redukciós indikátornak az alkalmazásával. A titrálás közben keletkező ferri-ion hatására a diphenylamin már a végreakció előtt kék színbe csap át, célszerű tehát a titrálás folyamán képződő ferri-iont phosphorsav alkalmazásával megkötni.

A következő vizsgálatoknál használt n/10 ferrosulfatoldatot oly módon készítettem és tartottam el, amint azt régebben leírtam.<sup>7</sup> A n/10 kaliumbichromatoldat 4.9037 g tiszta és száraz kaliumbichromatnak vízzel 1000 cm<sup>3</sup>-re való oldása útján készült.

A következő kísérletekben a) n/10 ferrosulfatoldat 20 cm<sup>3</sup>-es részleteit *Kolthoff*<sup>8</sup> előírása szerint n/10 kaliumbichromatoldattal titrál-

<sup>1</sup> Dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudomány Egyetem I. sz. kémiai intézetéből. Igazgató: Dr. Winkler Lajos egyet. nyilv. r. tanár.

<sup>2</sup> Ann. chim. phys. Bd. 18, S. 244. (1846).

<sup>3</sup> Ann. d. Chem. Bd. 213, S. 305. (1882) és Chemiker-Ztg. Bd. 13, S. 323. (1889.)

<sup>4</sup> Treadwell, Quantitative Analyse Bd. 11. Auflage S. 545. (1923.)

<sup>5</sup> l. c.

<sup>6</sup> Journ. of the Americ. Chem. Soc. Bd. 46, S. 263. (1924).

<sup>7</sup> Magy. Chem. Folyóirat XXXV. évf. 124. o. (1929).

<sup>8</sup> Kolthoff, Die Massanalyse II. S. 461. (1928).



tam meg diphenylamin indikátor alkalmazásával phosphorsav jelenlétében. A másik *b)* kísérletsorozatban a phosphorsavnak az oldathoz adása előtt és közben 1 g kaliumhydrokarbonat segítségével a folyadékban oldott levegőt kiűztem. A kísérletek eredményei a következők:

	<i>a)</i>	<i>b)</i>
Fogyott $n/10$ kaliumbichro- mat oldat	19·82 $\text{cm}^3$	19·88 $\text{cm}^3$
	19·81 "	19·86 "
	19·83 "	19·85 "
	19·83 "	19·89 "
	19·80 "	19·85 "
	19·82 "	19·85 "
	19·82 $\text{cm}^3$	19·86 $\text{cm}^3$

Phosphorsav jelenlétében a ferro-ion a folyadékban oldott oxigénnel szemben fokozottabban érzékeny lévén, ha a levegő az oldatból kaliumhydrocarbonat segítségével nem volt kiűzve, úgy középértékben  $0\cdot04 \text{ cm}^3$ -el kevesebb mérő oldat fogyott, ami  $0\cdot2\%$ -al alacsonyabb értéket jelent.

A kaliumbichromat mérőoldatból a reakció folyamán termelődő chromi-ion a vizsgálandó oldatot phosphorsav jelenlétében intenzív kék színűvé teszi. Ha a ferri-ion megkötésére komplexképző anyagul phosphorsav helyett ammoniumfluoridot alkalmazunk, úgy a vizsgálandó oldat a chromisótól halvány sárgászöld színű lesz és így a végreakciót jelző színátmenet élénkebb.

Diphenylamin helyett oxydációs-redukciós indikátorként paraphenetidin is alkalmazható. Paraphenetidin jelenlétében a vizsgálandó oldat színe a bichromatoldat feleslegétől kevés mérőoldat fogyása esetében ibolyásvörös, több mérőoldat elhasználása után vörösesibolya színt ölt.

Paraphenetidin indikátor alkalmazásával a vas meghatározását bichromattal a következőkép célszerű végezni:

A vizsgálandó oldatot  $100 \text{ cm}^3$ -es jénai főzőlombikba mérve tényleg vízzel  $50 \text{ cm}^3$ -re egészítjük ki. Megsavanyítjuk  $10 \text{ cm}^3$  kénsavval (1 térf. tömény kénsav + 3 térf. víz), majd  $1 \text{ cm}^3$   $1\%$ -os paraphenetidinoldatot teszünk a folyadékhoz indikátornak. Ezután az oldott levegőt 1 g, részletekben belehintett, kaliumhydrokarbonat segítségével a folyadékból kiűzzük, az utolsó részlet kaliumhydrokarbonatnak a folyadékba szórásával egyidejűleg 3 g ammoniumfluoridot is feloldva. A kaliumbichromat mérőoldatot addig csurgatjuk a vizsgálandó folyadékba, míg az a mérőoldatot utolsó cseppjétől maradandó vörösesibolya színt ölt. A reakció vége felé kissé lassul, úgyhogy a mérőoldat utolsó 4—5 cseppjétől a vizsgálandó oldat minden egyes csepp hozzáadása után vörösesibolya színű lesz, majd 15—20 másodperc múlva a folyadék színe elhalványodik, míg a mérőoldat első csepp feleslegétől keletkezett színváltozás tartósan megmarad.

A következő kísérleteket ezen eljárás szerint végeztem. Lemért  $n/10$  ferrosulfatoldat:



	10 cm <sup>3</sup>	20 cm <sup>3</sup>	30 cm <sup>3</sup>
Fogyott n/10 kaliumbichromat oldat	9·93 cm <sup>3</sup>	19·82 cm <sup>3</sup>	29·65 cm <sup>3</sup>
	9·95 "	19·80 "	29·66 "
	9·94 "	19·79 "	29·67 "
	9·96 "	19·83 "	29·65 "
	9·93 "	19·79 "	29·65 "
	9·95 "	19·79 "	29·65 "
K. é.	9·94 cm <sup>3</sup>	19·80 cm <sup>3</sup>	29·66 cm <sup>3</sup>

A kapott értékek összehasonlítása végett 20 cm<sup>3</sup> n/10 kaliumbichromatoldat fogyását alapul véve:

ha 20 cm <sup>3</sup> n/10 kaliumbichromatoldat helyett fogy	20·00 cm <sup>3</sup>
akkor 10 " " " " " "	10·04 "
30 " " " " " "	29·96 "
ebből számítva a korrekció 10 cm <sup>3</sup> mérőoldat fogyásánál	— 0·04 cm <sup>3</sup>
20 " " " " " "	+ 0·00 "
90 " " " " " "	+ 0·04 "

A következő kísérletekben összehasonlítást végeztem a parafenetidin és diphenylamin indikátor alkalmazása esetében kapott eredmények között. Az egyik *a)* kísérletsorozatban az indikátor parafenetidin, komplexképző anyag ammoniumfluorid, a másik *b)* kísérletsorozatban az indikátor diphenylamin, komplexképző anyag pedig phosphorsav volt. A komplexképző anyag hozzáadása előtt mind a két változatban az oldott levegő kaliumhidrokarbonattal ki volt űzve. A kísérletek eredményei a következők:

Lemérve kb. n/10 ferrosulfatoldat 20 cm<sup>3</sup>.

	<i>a)</i>	<i>b)</i>
Fogyott kb. n/10 kaliumbichromat oldat	19·85 cm <sup>3</sup>	19·88 cm <sup>3</sup>
	19·83 "	19·86 "
	19·86 "	19·85 "
	19·85 "	19·89 "
	19·86 "	19·85 "
	19·87 "	19·85 "
K. é.	19·86 cm <sup>3</sup>	19·85 cm <sup>3</sup>

Amint látható, a kétféle indikátor alkalmazásával végzett kísérletek eredményei azonosoknak tekinthetők.

Egy újabb kísérletsorozatban a vas meghatározást parafenetidin indikátor alkalmazásával a már közölt előírás szerint végeztem, azonban a vizsgálandó oldat megsavanyítására 10 cm<sup>3</sup> hígított (1:3) kénsav helyett 7·5–20·0 cm<sup>3</sup> között változó mennyiségeket vettem. A kísérletek eredményei a következők:

Lemérve 20 cm<sup>3</sup> kb. n/10 ferrosulfatoldat.

	10 cm <sup>3</sup> kénsav	7·5 cm <sup>3</sup> kénsav	12·5 cm <sup>3</sup> kénsav	15 cm <sup>3</sup> kénsav
Fogyott n/10 kaliumbichromat oldat	19·81 cm <sup>3</sup>	19·75 cm <sup>3</sup>	19·84 cm <sup>3</sup>	19·83 cm <sup>3</sup>
	19·81 "	19·73 "	19·83 "	19·85 "
	19·82 "	19·73 "	19·81 "	19·82 "
K. é.:	19·81 cm <sup>3</sup>	19·74 cm <sup>3</sup>	19·83 cm <sup>3</sup>	19·83 cm <sup>3</sup>



	17.5 cm <sup>3</sup> kénsav	20 cm <sup>3</sup> kénsav
Fogyott n/10	19.83 cm <sup>3</sup>	19.81 cm <sup>3</sup>
kaliumdichlorid	19.82 "	19.82 "
oldat	19.83 "	19.80 "
K. é.	19.83 cm <sup>3</sup>	19.81 cm <sup>3</sup>

Amint látható, 7.5 cm<sup>3</sup> kénsav alkalmazása esetében alacsonyabb értéket kapunk, ami arra vezethető vissza, hogy ammoniumfluorid jelenlétében a ferro-ion fokozottabban érzékeny lévén a folyadék oldott oxigénjével szemben, több sav szükséges a ferrovas konserválására. Ha 10 cm<sup>3</sup>-től 20 cm<sup>3</sup>-ig változó mennyiségű savat alkalmazunk, úgy az eredmények azonosak. A megfigyelhető végreakció azonban aszerint, hogy a sav mennyisége kevesebb (10 cm<sup>3</sup>—12.5 cm<sup>3</sup>), vagy több (15 cm<sup>3</sup>—20 cm<sup>3</sup>), egymástól eltér. Ha az alkalmazott kénsav mennyisége kevesebb, úgy a végreakciót jelző ibolyásvörös szín a mérőoldat első csepp feleslegétől tartósan megmarad és a színváltozás reverzibilis, vagyis n/10 ferrosulfatoldat egy cseppjétől eltűnik az ibolyásvörös szín, míg újabb csepp n/10 kaliumdichromatoldat hatására ismét visszatér. (A végreakciót sokszoros ide-oda titrálással megismételve az indikátor színe megfakul és barnás árnyalatot ölt.) Ha az alkalmazott kénsav mennyisége több, úgy a kaliumbichromat mérőoldatnak a reakció befejezéséhez szükséges 4—5 cseppjétől, minden egyes cseppnek a vizsgálandó folyadékba való cseppentése után az oldat 10—20 másodpercig ibolyásvörös színt ölt, a legutolsó csepp-től keletkezett szín tartósabb ugyan (ha a megsavanyításhoz használt kénsav 15 cm<sup>3</sup>, úgy 3 perc, ha a kénsav 17.5 cm<sup>3</sup>, úgy 1 perc, ha a kénsav 20 cm<sup>3</sup>, úgy 1/2 perc), de az is elhalványodik. Mindazonáltal a végreakció ebben az esetben is élesen megfigyelhető, mert sem a kaliumbichromatoldat első csepp feleslegétől, sem pedig több mennyiségétől újabb színeződés nem keletkezik. Ha az így kititrált oldathoz újból n/10 ferrosulfatoldatot adunk és bichromattal titráljuk, úgy a végreakció ismét megfigyelhető.

Egy másik kísérletsorozatban a vizsgálandó oldat savanyítására kénsav helyett sósavat alkalmaztam. A kísérleteknél használt hígított sósav füstölő sósavból (fs. 1.188) egyenlő térfogatú vízzel való hígítás útján készült. Az eredmények a következők:

Lemérve 20 cm<sup>3</sup> kb. n/10 ferrosulfatoldat.

	10 cm <sup>3</sup> sósav	15 cm <sup>4</sup> sósav	20 cm <sup>3</sup> sósav
Fogyott n/10	19.70 cm <sup>3</sup>	19.81 cm <sup>3</sup>	19.80 cm <sup>3</sup>
kaliumbichro-	19.66 "	19.82 "	19.81 "
mat oldat	19.68 "	19.10 "	19.80 "
K. é.	19.68 cm <sup>3</sup>	19.81 cm <sup>3</sup>	19.80 cm <sup>3</sup>

Összehasonlításként: 10 cm<sup>3</sup> kénsavnál

Fogyott n/10	19.81 cm <sup>3</sup>
kaliumbichro-	19.81 "
mat oldat	19.82 "
K. é.	19.81 cm <sup>3</sup>



Amint látható, 10 cm<sup>3</sup> sósavval savanyítva, alacsony értéket kapunk. Tizenöt cm<sup>3</sup> sósav jelenlétében a végreakciót a reverzibilis, ibolyásvörös szineződés jelzi, 20 cm<sup>3</sup> sósav jelenlétében a reakcióhoz szükséges kaliumbichromatoldat utolsó 4—5 cseppjétől, cseppenként hozzáadva, a folyadék 10—30 másodpercig ibolyásvörös, a bichromatoldatnak sem első csepp feleslege, sem több belőle újabb szineződést nem okoz. Sósav jelenléte nem zavart, ugyanazok a jelenségek figyelhetők meg, mintha az oldatot kénsavval savanyítanánk, csupán az alkalmas savmennyiség valamivel szűkebb határok között van.

Egy újabb kísérletsorozatban a közölt előírás szerint végezve a vas bichromatos titrálását, az 1%-os paraphenetidinoldatból változó mennyiséget használtam indikátorként. A kísérletek eredményei a következők:

Az indikátor mennyisége: 0.2 cm<sup>3</sup> 0.5 cm<sup>3</sup> 1.0 cm<sup>3</sup> 2 cm<sup>3</sup>  
Lemérve 20 cm<sup>3</sup> kb. n/10 ferrosulfatoldat

Fogyott n/10 kaliumbichro- mat oldat	{	19-76 cm <sup>3</sup>	19-76 cm <sup>3</sup>	19-75 cm <sup>3</sup>	19-80 cm <sup>3</sup>
		19-74 "	19-77 "	19-77 "	19-82 "
		18-77 "	19-76 "	19-76 "	19-81 "
K. é.		19-76 cm <sup>3</sup>	19-76 cm <sup>3</sup>	19-76 cm <sup>3</sup>	19-81 cm <sup>3</sup>

Az indikátorból 0.2 cm<sup>3</sup>-t alkalmazva az átmeneti szín halvány és másfél perc múlva eltűnik. 0.5—1.0 cm<sup>3</sup> indikátort alkalmazva, az átmeneti szín tartós. 2.0 cm<sup>3</sup> indikátor soknak bizonyult, a végreakció előtt fél cm<sup>3</sup>-el a folyadék már sárgásrózsaszínű, az átmenet éppen ezért nem éles.

Az indikátoroldatot kétféleképpen készíthetjük. Vagy az oxydálódás folytán rendszerint sárgásbarna színű Paraphenetidinum depuratumból 1 g-t összerázunk erősen 100 g vízzel. Eközben a paraphenetidin a vízben oldódik, az oxydálódott anyagok nem. A kész oldatot átszűrve a tiszta és szintelen folyadékot az oxydálódásnak elejét veendő sósavval megsavanyítjuk. Vagy pedig 1.4 g paraphenetidinum hydrochloricumot oldunk 100 g vízben és átszűrés után néhány csepp sósavval megsavanyítva tartjuk el. Kénsavval nem célszerű az indikátoroldatot megsavanyítani, mert rövid idő alatt a rosszul oldható paraphenetidinsulfát nagy kristályokban az oldatból kiválik.

### Über die Bestimmung des Eisens mit Kaliumbichromat.

(Mitteilung aus dem I. chemischen Institut der königl. ung. Pázmány Péter Universität zu Budapest. Vorsteher: Prof. Dr. L. W. Winkler.)

Verfasser empfiehlt die Bestimmung des Fe<sup>++</sup>-Ion mit Kaliumdichromat folgenderweise auszuführen: Die in einem Jenaer Kolchkolben sich befindliche Untersuchungslösung wird mit Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> verdünnt, mit 10 cm<sup>3</sup> (1:3) Schwefelsäure angesäuert, dann mit 1 cm<sup>3</sup> 1%-iger Paraphenetidinlösung als Indicator versetzt. Nach dem Vertreiben des Luftsauerstoffes aus der Reaktionsflüssigkeit mittels 1 g Kaliumhydrocarbonats wird in die Lösung 3 g Ammoniumfluorid als Komplexbildner gestreut. Die als Massflüssigkeit dienende n/10 Kaliumbichromatlösung wird so lange in die Flüssigkeit geträpfelt, bis ein dauernd bleibender Umschlag der Farbe der Lösung von gelblichgrün in rötlichviolett erfolgt.

L. Szebellédy.



# Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról.\*

Takács Erzsébet-től.

Kísérletek széntetrakloridos közegben 25.0 C°-on.

1. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $x_1 = 0.01850$

t	a — x	k
0	0.05	—
3.1	0.04847	86.7
12.5	0.04472	91.2
22.1	0.04215	92.0
35.5	0.04050	86.3
59.5	0.03705	91.3
95.0	0.03500	88.2
123.3	0.03370	94.7
∞	0.03150	—
középérték:		90.0

2. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $x_1 = 0.01850$

t	a — x	k
0	0.05	—
3.5	0.04835	82.0
13.0	0.04447	97.4
21.5	0.04297	90.0
24.85	0.04190	85.6
47.5	0.03840	88.1
75.0	0.03622	85.6
88.25	0.03535	87.6
102.0	0.03487	84.7
120.0	0.03430	87.7
∞	0.03150	—
középérték:		88.9

3. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $x_1 = 0.01850$

t	a — x	k
0	0.05	—
9.2	0.04370	93.4
14.8	0.04150	85.1
23.0	0.04057	100.5
30.0	0.04035	92.5
33.0	0.03895	87.8
43.0	0.03695	87.7
60.1	0.03592	91.3
76.0	0.03407	89.5
111.5	0.03160	94.4
∞	0.03150	—
középérték:		91.1

Kísérletek széndiszulfidos közegben 25.0 C°-on.

4. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $x_1 = 0.01055$

t	a — x	k
0	0.05	—
8	0.04890	24.2
18	0.04787	22.1
28	0.04715	20.2
37	0.04650	19.9
49	0.04560	20.7
90	0.04362	20.5
∞	0.03945	—
középérték:		21.2

5. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $x_1 = 0.01055$

t	a — x	k
0	0.05	—
8	0.04940	(12.5)
30	0.04720	18.5
35	0.04495	22.7
85	0.04365	21.7
120	0.04242	22.2
155	0.04200	19.4
300	0.04000	23.6
391	0.03990	19.5
∞	0.03945	—
középérték:		21.1

Mind az öt kísérlet sebesség-állandói egymás közt jól egyeznek, valamint a parallel kísérletek állandóiból számított középértékek is.

\* Lásd e folyóirat 2. számát is.



Amint tehát látjuk, a széntetrakloridos közegben végzett kísérletekből számított sebességekoefficiensek középértéke a *Szelestey* által kapott 101·4 helyett 90·0-nek, a széndiszulfidos közegben nyert megfelelő értékek pedig 27·3 helyett 21·15-nek adódtak. *Szelestey* magasabb értékei bizonyára azoknak a kísérleti hibáknak tulajdoníthatók, melyeket a IV. pontban említettem.

A reakcióelegyek maradványait jól záró edényekben termosztátban hagytam és a kísérleteket követő napokon is próbákat vettem belőlük mindaddig, míg a titrálható jód koncentrációját már állandónak találtam, vagyis míg a 2-ik egyenlet szerinti egyensúly beállott. Az 1—5. táblázatban a  $\infty$  időnek megfelelő  $a - x$  értékek, továbbá a táblázatok fején feltüntetett  $x_1$  értékek ezekből az utolsó titrálásokból adódtak.

VI. Minthogy egyensúly idejében a reakció sebessége:

$$\frac{dx}{dt} = k [J_2]^3 [E] - k' [EJ_2] [J_2]^2 = 0$$

azért az egyensúlyi állandó ( $K$ ):

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{[EJ_2] [J_2]^2}{[J_2]^3 [E]} = \frac{[EJ_2]}{[J_2] [E]}$$

avagy a táblázatokban használt jelölés szerint:

$$K = \frac{x_1}{(a - x_1)^2} \quad 4.$$

miután minden kísérletben  $a = b$  volt.

Az ezen egyenlet szerint számított egyensúlyi állandókat széntetrakloridos közegben a *Szelestey* által kapott 19·8 helyett 18·6-nak, a széndiszulfidos közegben 7·80 helyett 6·78-nak találtam.

### A diioderukasav bomlásáról.

VII. A  $J_6 + E \rightleftharpoons EJ_2 + 2J_2$  egyenletben alkalmazott feltevés szerint a diioderukasavnak erukasavra és jódra való felbomlása csakis szabad jód jelenlétében következhet be. Érdemesnek mutatkozott a diioderukasav elbomlásának mechanizmusát is figyelemmel kísérni, vagyis a fenti egyenlet helyességéről ezúton is meggyőződést szerezni.

E végből lehetőleg tömény diioderukasav oldatokat készítettem. Miután azonban a szabad jód csak korlátozottan oldódik széntetrakloridban, úgy jártam el, hogy a jódot részletekben adagoltam az erukasavhoz, abban a tempóban, amint azok egymással reagáltak. Ily módon olyan reakcióelegyet sikerült kapnom, mely részint szabad, részint kötött állapotban összesen 0·2 mol/liter jódot tartalmazott. Ez természetesen megfelelt egy olyan reakcióelegynek, mely a reakció megindulásakor 0·2 mol/liter jódot tartalmazott volna. (A jód oldékonysága széntetrakloridban ennél kisebb.)

Az első ilyképen készített reakcióelegyet az egyensúly beállta után kivettem a termosztátból, a szabad jódot nátriumthioszulfáttal megtittráltam, az elegyet vízzel kimostam, széntetrakloriddal nedve-



sített szűrőn szűrtem s a szintelen oldatot visszahelyeztem a termosztátba (25·0 C°.)

A diioderukasav bomlásának szabad jód megjelenésében, tehát az oldat színeződésében kellett volna nyilvánulnia, ez azonban hetek múlva sem következett be. Amikor viszont az oldathoz kevés jódot adtam, az oldat szabad jódkoncentrációjának idővel való elég gyors növekedése elárulta, hogy az elbomlás szabad jód jelenlétében valóban bekövetkezik.

Igy igazolódott az az érdekes körülmény, hogy amint a 2-ik egyenlet alsó nyila mutatja, a diioderukasav bomlása csakis szabad jód jelenlétében történik meg.

A diioderukasav bomlási sebességének meghatározása céljából úgy jártam el, hogy reakcióelegyet készítettem, melyben a jód és erukasav kezdeti koncentrációja 0·1—0·1 mol/liter volt. Az egyensúly beállta után a szabad jódkoncentráció 0·0509 molra csökkent, vagyis a diioderukasav koncentrációja 0·0491 mol/liter volt. Az így nyert, egyensúlyban levő reakcióelegy egy részét az eredeti térfogat tisztesítésére (6. táblázat), más részét huszszorosára (7. táblázat) hígítottam fel tiszta széntetrakloriddal s a felhígítás időpontját 0 időnek számítva, időnként titrálás útján meghatároztam az oldat szabad jódtartalmát.

A kísérletek eredményeit összefoglaló 6—7. táblázatban  $t$  jelenti a felhígítástól számított időt percekben;  $a' + x$  az ezekhez tartozó jódkoncentráció. A legutolsó vízszintes sorban szereplő jódkoncentráció, mely a  $t = \infty$  időnek felel meg, az a legnagyobb jódkoncentráció, mely az újonnan beálló egyensúlynak felel meg. Ezeket az értékeket nem kísérletileg, hanem a 4-ik egyenletben említett  $K$  egyensúlyi állandó ismerete alapján számítással határoztam meg. Végül  $k'$  a diioderukasav bomlásának sebességi koefficiense. (Ennek kiszámításáról alább lesz szó.)

## A diioderukasav bomlása széntetrakloridos közegben 25·0 C°-on.

6. táblázat.

$t = 0$  időpontban  $EJ_2$  konc = 0·00491  
 „ „ „ szabad jód = 0·00509

$t$	$a' + x$	$k'$
0	0·00509	—
330	0·00534	6·6
1320	0·00594	5·5
2820	0·00672	5·0
2880	0·00679	4·6
4260	0·00728	4·6
5640	0·00765	4·2
6960	0·00788	4·0
8580	0·00817	4·0
$\infty$	0·00860	—
középérték :		4·81

7. táblázat.

$t = 0$  időpontban  $EJ_2$  konc = 0·002455  
 „ „ „ szabad jód = 0·002545

$t$	$a' + x$	$k$
0	0·002545	—
60	0·0025507	5·9
1098	0·002650	5·5
2580	0·002790	4·6
5340	0·003080	5·4
9660	0·003460	5·3
$\infty$	0·004605	—
középérték :		5·34



Újabb kísérletben olyan reakcióelegyből indultam ki, melyben a jód és erukasav kezdeti koncentrációja 0·2—0·2 mol/liter volt. Az egyensúly beálltakor a jód koncentrációja 0·0846 mol/literre csökkent, tehát a diioderukasav koncentrációja 0·1154 mol/liter volt. Az egyensúly beállta után először 40 cm<sup>3</sup> elegyet 200 cm<sup>3</sup>-re (8. táblázat), majd 20 cm<sup>3</sup>-t 200 cm<sup>3</sup>-re (9. táblázat), végül 10 cm<sup>3</sup>-t 200 cm<sup>3</sup>-re (10. táblázat) hígítottam fel tiszta széntetrakloriddal. Egyebekben az előzőekhez hasonlóan járva el, nyertem a 8—10. táblázat adatait.

8. táblázat.

t = 0 időpontban  $\text{I}_2$  konc = 0·02308  
 „ „ szabad jód = 0·01692

t	$a' + x$	$k'$
0	0·01692	—
45	0·01848	6·4
82	0·01929	5·5
127	0·02043	5·0
166	0·02148	4·8
242	0·02310	5·3
344	0·02458	5·1
409	0·02509	4·9
$\infty$	0·02572	—
középérték :		5·28

9. táblázat.

t = 0 időpontban  $\text{I}_2$  konc = 0·0154  
 „ „ szabad jód = 0·00846

t	$a' + x$	$k'$
0	0·00846	—
185	0·00931	6·0
245	0·00980	7·5
373	0·01031	6·3
491	0·01102	6·5
745	0·01132	6·6
1380	0·01386	5·3
1595	0·01417	5·0
1805	0·01487	5·7
$\infty$	0·01552	—
középérték :		6·11

10. táblázat.

t = 0 időpontban  $\text{I}_2$  konc = 0·00577  
 „ „ szabad jód = 0·00423

t	$a' + x$	$k'$
0	0·00423	—
301	0·00443	6·4
509	0·00470	6·5
2007	0·00571	6·5
3205	0·00660	6·5
4290	0·00731	6·4
7020	0·00776	4·6
8790	0·00820	4·8
$\infty$	0·00862	—
középérték :		5·95

(Folytatjuk.)



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

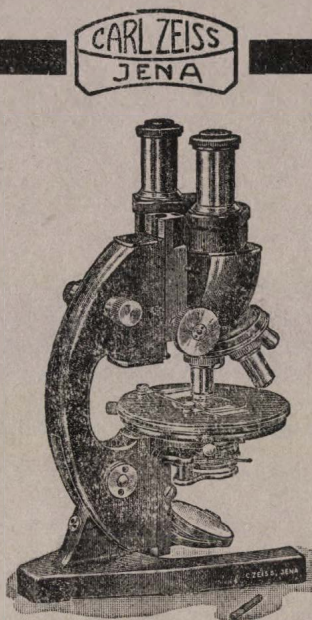
SCHETZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája.* Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás.* Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk.* Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek.* Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.



80 esztendeje készíti ZEISS-gyár optikai műszereit mindenkor a legjobb szaktudás alapján, az idők folyama alatt szorgosan megvalósított tökéletesítéssel. ZEISS-művek klasszikus munkaterében: a mikroskopiában, mélyreható változtatásaival az utóbbi években elérte a tökéletesség azon fokát, hogy műszerei úgy optikai, mint mechanikai tekintetben ma a maguk nemében páratlanul állanak.

## ZEISS MIKROSKOPOK

minden igénynek megfelelő  
összeállításban.



Részletes katalógussal, árajánlattal  
kiváncra készséggel szolgál:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselte:

**ifj. JURÁNY HENRIK  
BUDAPEST, VI.**

Andrássy-út 28. fszt.

Telefon: Aut. 186—17.





# ORGANIKUS CHEMIA

FELSŐBB TANULMÁNYOK  
TÁMOGATÁSÁRA  
ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ  
EGYETEMI TANÁR

(KÉT KÖTETBEN)

○ ○ ○

Sajtó alatt van az **I. kötet**. Tárgyalja  
az alapismereteket és a nyílt szén-  
láncú vegyületeket.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. ÁPRILIS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



# TARTALOM.

	Oldal
<i>Kiss Árpád</i> : Iónreakciók kémiai kinetikája . . . . .	49
—      Über den Mechanismus der Ferri-Jodionenreaktion . . . . .	59
<i>Karácsonyi László</i> : Újabb módszer a kenyér duzzadási képességének mérésére . . . . .	59
<i>Takács Erzsébet</i> : Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról . . . . .	61
—      Kinetische Untersuchungen über die Addition des Jods und der Eruksäure und über die Solvation des Jods . . . . .	72

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**.

**Minden kézirthoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. ÁPRILIS

4. FÜZET.

## Iónreakciók kémiai kinetikája.

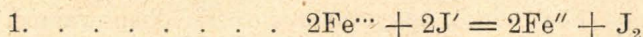
### 2. A ferri- és jódión reakciójának mechanizmusáról.

*Kiss Árpád-tól.*

— Dr. Bossányi Irén kísérletei alapján. —

#### 1. Bevezetés.

A ferri- és jódión reakciójának:

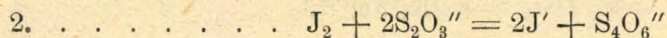


a mechanizmusával nem régen *N. Sasaki*<sup>1</sup> foglalkozott behatóan, anélkül, hogy a neutrális sóhatás jelenségeire tekintettel lett volna. Így dolgozata több tekintetben kiegészítésre és helyesbítésre szorul, amit a következőkben szeretnék megadni. Mivel korábban<sup>2</sup> megismertettem a *J. N. Brönsted*<sup>3</sup> féle reakciósebességi elmélet alapvonalait, úgy a következőkben annak gyakorlati alkalmazásáról is szó lenne. Ismétlések elkerülése végett az ott elmondottakat ismerteknek tételezem fel.

#### 2. A kísérleti eljárás mód.

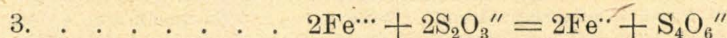
Mivel a reakció folyamán különböző zavaró hatások lépnek fel, úgy a *Sasaki* által ajánlott eljárásmóddal a reakció kezdeti sebességét mértük. Egy kb. 100 cm<sup>3</sup> üveg dugós kétszárú Erlenmeyer-féle lombik egyik szárában volt a ferrisó kivételével a reakcióelegy (jódkáli, thio-szulfát, keményítő és esetleg a neutrális só is) míg a másik szárában a ferrisó oldata. Amikor az oldatok a termosztát hőmérsékletét felvették, az edény tartalmát összeráztuk és mértük azt az időt, mialatt az oldat megkékül. Az eljárás mód használhatóságának a feltételei:

Hogy a keletkezett jódot a



reakció elég gyorsan visszalakítsa, ami kétségtelenül teljesül is.

Hogy a mérendő (1. sz. reakció) mellett a



<sup>1</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 137, 181, 1924.

<sup>2</sup> Magy. Chem. Foly. 35, 139, 1929.

<sup>3</sup> Z. physik. Chem. 102, 169, 1922. 115, 337, 1925.



reakció elhanyagolható legyen. Ez azonban csak megközelítéssel áll fenn.<sup>4</sup>

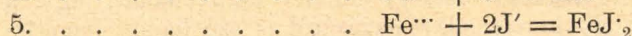
Hogy a reakcióelegyhez adott keményítőoldat a reakció lefolyását nem zavarja, ezt *Sasaki* vizsgálatai és saját kísérleteink is igazolják. Ennek dacára minden alkalommal egyező módon készített keményítőoldatnak azonos mennyiségét adtuk a reakcióelegyhez.

A kísérleteket 25 C°-on szétszórt napfény mellett végeztük, mivel *Sasaki* szerint a jódmentes reakcióelegy fény iránt nem érzékeny. Az összes használt anyagok Kahlbaum-féle p. a. készítmények voltak, amelyek tisztaságát ellenőriztük és a szennyezetteket megfelelő módon tisztítottuk.

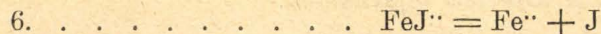
### 3. A reakció mehanizmusa és a számításmód.

*Sasaki* szerint a stöchiometriailag négymolekulás (1. sz.) reakció nagyjában másodrend szerint megy végbe<sup>5</sup>. Helyesebben, ha a ferrisó hidrolizise nem zavar, úgy azokra nézve elsőrendű a reakció, míg a jódiókat illetően a reakció rendje egy és kettő között változik. Ezt ő oly módon értelmezi, hogy az  $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$ , ill.  $\text{FeJ}_2^{\cdot}$  iónok alakulnak át monomolekulásan mérhető sebességgel, csak az  $\text{FeJ}_2^{\cdot}$  iónok gyorsabban reagálnak, míg az  $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$  iónok nagyobb koncentrációban vannak jelen. Mivel mérhető sebességgel két reakció megy végbe egymás mellett, úgy a reakció rendje egész számmal meg nem adható.

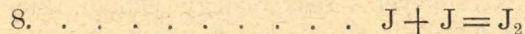
Ha *Sasaki* megfontolásai helyesek, úgy fenn fog állani két iónegyensúly:



és a keletkezett komplexek mérhető sebességgel a következő egyenletek szerint:



alakulnak át. Végül ezeket követi az igen gyors



reakció. Mivel az átalakulás sebességét a 6. és 7. számú reakciók szabják meg, úgy e két differenciálegyenlet fog fennállani:

$$\frac{dc}{dt} = k'_1 \text{FeJ}^{\cdot\cdot} = k'_1 / K_1 \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} \text{J}' \quad 1.$$

$$\frac{dc}{dt} = k'_2 \text{FeJ}_2^{\cdot} = k'_2 / K_2 \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} \text{J}'^2 \quad 2.$$

<sup>4</sup> J. Holluta és F. Martini: Z. anorg. allgem. Chem. 140, 206, 1924. 141, 23, 321, 1925. adatai alapján számítva a tioszulfátnak kb. 1–5%-a alakul át az említett reakció révén. Azonban az így elhasznált tioszulfát mennyisége nem számítható ki pontosan, mivel a sebességi állandó értéke a reakció folyamán igen erősen változik. Így inkább nem is korrigáltam a kísérleti adatokat, hanem jódión főként és lehetőleg kevés tioszulfát hozzáadásával igyekeztünk a hibát csökkenteni.

<sup>5</sup> Az alább következő megfontolások csak abban az esetben érvényesek, ha megfelelő kísérleti berendezéssel az ellentétes irányú reakció zavaró hatását kiküszöböljük, ami tioszulfát hozzáadásával el is érhető.

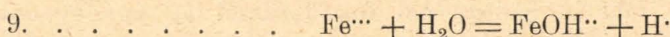


Jelentse a és b a ferri- és jódionnak moláris kezdeti koncentrációját, míg x, illetve y a t időig a 6., illetve 7. számú reakció útján keletkezett jód mennyiségét. Viszont hanyagoljuk el a hatóanyagoknak a 4., ill. 5. számú egyensúly következtében beálló koncentrációváltozását. Mivel az  $\text{FeJ}^{2-}$ , ill.  $\text{FeJ}_2$  ionok mint ütközési komplexek csak igen kis koncentrációban lehetnek jelen, ez meg is engedhető. Végül  $k_1'K_1$ , illetve  $k_{-2}/K_2$  helyett írjunk  $k_1$ , ill.  $k_{-2}$ -öt. Figyelembe véve, hogy a jódionok koncentrációja mindaddig állandó, amíg a reakcióelegyhez adott tioszulfát elfogy az 1. és 2. sz. egyenleteket a következő módon is írhatjuk:

$$dx/dt = k_1(a - 2x)b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

[illegible]

Mivel a ferriónok vizes oldatban hidrolizálnak<sup>6</sup>



és a hidrolizált rész *Sasaki* szerint nem reakcióképes, azért a ferri-ionok koncentrációját korrigálnunk kell. Ezt az

$$z = \frac{-(K+c) + \sqrt{(K+c)^2 + 4aK}}{2} . . . . . 5.$$

egyenlettel végezhetjük el, ahol  $z$  a hidrolizált ferriónoknak, míg  $c$  a reakcióelegyhez adott hidrogéniónnak a koncentrációját jelenti.  $25^{\circ}\text{C}$ -on  $K = 0,00248$ . Így a kísérleteket a

$$dx/dt = k_1(a - 2x - z)b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6.$$

[illegible]

egyenletek, ill. mindkét reakcióra való tekintettel a

$$(dx + dy)/dt = b(a - 2x - 2y - z) (k_1 + k_2 b) \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki. A számítások egyszerűsítése céljából a differenciál egyenlettel számoltam.

#### 4. A Brönsted-féle elmélet követelményei.

A Brönsted-féle elmélet értelmében a szóbanforgó reakció sebességét a

$$dx/dt = h_1(a - 2x - z)bf_1f_3/f_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

[illegible]

egyenletek adják meg, ahol  $h_1$  és  $h_2$  a Brönsted-féle állandók, míg  $f_1$ – $f_3$  a reakcióban szereplő 1–3 töltésű ionok aktivitási tényezője. A klasszikus kémiai kinetika és a Brönsted-féle elmélet állandói közötti összefüggést a

$$k_1 = h_1 f_1 f_3 / f_2, \text{ illetve } k_2 = h_2 f_1^2 f_3 / f_1 \quad . \quad . \quad . \quad 11.$$

egyenletek adják meg. Mivel a reakcióban ellentétes töltésű iónok vesznek részt, a sóhatás negatív lesz, vagyis  $k_1$  és  $k_2$  az összión-

<sup>6</sup> H. M. Godwin: Z. physik. Chem. 21. 1. 1896. — N. Bjerrum: Z. physik. Chem. 59. 356. 1907.







2. sz. táblázat.

KJ	FeCl <sub>3</sub>	dx. 10 <sup>3</sup>	dt	a-2x-z	$\sqrt{\mu}$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> sz.
0,00250	0,00490	0,136	2,41	0,00236	0,162	9,9	3820	7160	3230
0,00375	0,00735	0,272	1,55	0,00394	0,202	11,9	3160	6860	2640
0,00500	0,00980	"	0,80	0,00575	0,233	11,8	2350	6900	2330
0,00625	0,01225	"	0,44	0,00763	0,263	12,9	2070	6950	2080
0,00750	0,01470	0,815	0,81	0,00913	0,290	14,9	1860	7440	1840
0,00875	0,01720	"	0,57	0,01110	0,307	14,7	1660	6820	1700
0,01000	0,01960	"	0,41	0,01320	0,355	14,5	1450	6780	1490

Mivel a reakció sóhatása negatív, úgy a hatóanyagok koncentrációjának az emelésével a sebességi állandók (k<sub>1</sub>, ill. k<sub>2</sub>) értékei csökkenni fognak. Amint az 1—5. sz. táblázatok adataiból látható, úgy jód-, mint ferriionok fölöslege esetén, ill. a hatóanyagoknak ékvivalens koncentrációja mellett az iónkoncentráció növekedésével k<sub>2</sub> csökken. Továbbá akkor is, ha állandó jódionkoncentráció mellett (4. sz. táblázat) a vasionok koncentrációját növeljük.

3. sz. táblázat.

KJ	FeCl <sub>3</sub>	dx. 10 <sup>3</sup>	dt	a-2x-z	$\sqrt{\mu}$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> sz.
0,0025	0,00245	0,136	6,20	0,00086	0,117	12,3	4120	7060	3950
0,0050	0,00490	0,272	1,48	0,00226	0,175	16,3	3250	6780	3020
6,0075	0,00732	0,408	0,73	0,00381	0,220	19,6	2610	6790	2460
0,0100	0,00980	0,534	0,46	0,00554	0,243	21,3	2130	6520	2210
0,0125	0,01225	0,679	0,32	0,00731	0,266	23,3	1860	6330	1990
0,0150	0,01570	0,815	0,24	0,00913	0,302	24,8	1650	6630	1490
0,0175	0,01720	0,951	0,18	0,01110	0,329	27,2	1550	7050	1490
0,0200	0,01960	1,087	0,15	0,01380	0,340	27,8	1380	6750	1400

4. sz. táblázat.

NaJ = 0,0050, dx = 0,000283, h<sub>2</sub> = 6470.

FeCl <sub>3</sub>	dt	a-2x-z	$\sqrt{\mu}$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> sz.
0,00245	4,20	0,00078	0,108	17,3	3640	5690	3940
0,00490	1,62	0,00225	0,179	15,3	3100	6760	2970
0,00735	1,13	0,00394	0,203	12,7	2590	6550	2540
0,00980	0,90	0,00574	0,234	10,9	2190	6450	2200
0,01225	0,73	0,00762	0,254	10,2	2040	6566	2060
0,01470	0,67	0,00954	0,293	8,8	1770	6820	1680

5. sz. táblázat.

FeCl<sub>3</sub> = 0,0649, h<sub>2</sub> = 5710.

KJ	dx. 10 <sup>3</sup>	dt	a-2x-z	$\sqrt{\mu}$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> sz.
0,0050	0,253	1,41	0,00227	0,144	15,8	3150	6120	2940
0,0075	0,302	0,82	0,00225	0,152	21,8	2910	5860	2840
0,0100	0,253	0,41	0,00227	0,160	27,1	2710	5670	2730
0,0125	0,302	0,32	0,00225	0,168	33,6	2680	5820	2630
0,0150	0,253	0,20	0,00227	0,175	37,7	2570	5530	2550
0,0175	0,453	0,29	0,00209	0,182	42,9	2460	5990	2470
0,0200	0,453	0,23	0,00209	0,189	47,4	2370	5500	2390



Ugyszintén a fordított esetben is (5. sz. táblázat). Ezzel szemben  $k_1$  nő kivéve amikor állandó jódionkoncentráció mellett a vasionokét változtatjuk. Ekkor ugyanis  $k_1$  is csökken. Már ez a körülmény is amellett szól, hogy jódra nézve a reakció inkább másod, mint harmadrendű lesz. A kérdés végleges tisztázása csak a Brönsted-féle állandók felhasználásával lehetséges.

Ha a feltevésünk helyes, az esetben a 13. sz. egyenlettel számított  $h_2$  értékeknek minden esetben állandóknak kell maradniok, ami közelítőleg fenn is áll. Ugyszintén nagyon jól egyeznek a  $h_2$  középértékeivel számított és kísérletileg talált  $k_2$  értékek is. Hogy a vasionok fölöslege, ill. a hatóanyagok ékvivalens koncentrációja esetén nagyobb  $h_2$  értékeket kapunk, mint jódionok fölöslege mellett, az elsősorban azzal magyarázható, hogy ekkor a szintén tiosulfát fogyasztással járó 3. sz. reakció inkább érvényre jut. Ha ezt számításba tudnánk venni, még jobb volna a megegyezés. A reakció mechanizmusa azonban e nélkül is tisztázottnak vehető. Így a következőkben a számításokat csak a 7. sz. egyenlettel végeztem el, míg a másik reakcióra nem voltam tekintettel.

## 6. A neutrális sóhatás.

A Brönsted-féle elmélet értelmében a sebességi állandónak ( $k_2$ ) azonos iónerősség esetén azonos lesz az értéke tekintet nélkül arra, hogy csak a hatóanyagok vannak-e jelen, vagy pedig azokat részben azonos típusú neutrális sókkal helyettesítjük. Vagyis a hatóanyagok koncentrációjának a reakciósebességi állandó értékére gyakorolt befolyása ugyanaz lesz, mint a neutrális sók hatása. Hogy az elméletnek ezt a következményét is ellenőrizhessük, kísérleteket végeztünk oly módon, hogy:

### 6. sz. táblázat.

$$\text{FeCl}_3 = 0,0049, K = 0,00248.$$

NaJ	NaCl	$dx \cdot 10^3$	$dt$	$k_1$	$k_2$
0,0200	—	0,449	0,24	43,7	2190
0,0175	0,0025	"	0,33	36,3	2080
0,0150	0,0050	"	0,43	32,3	2170
0,0125	0,0075	"	0,64	26,2	2100
0,0100	0,0100	0,299	0,60	22,3	2230
0,0075	0,0125	"	1,07	16,9	2220
0,0050	0,0150	"	2,10	12,3	2500

### 7. sz. táblázat.

$$\text{NaJ} = 0,0100, K = 0,00248.$$

$\text{FeCl}_3$	$\text{AlCl}_3$	$dx \cdot 10^3$	$dt$	$\sqrt{\mu}$	$k_2$	$h_2$
0,01000	—	0,257	0,22	0,236	1980	5870
0,00875	0,00125	"	0,28	0,247	1850	5770
0,00750	0,00250	"	0,34	0,249	1860	5870
0,00625	0,00375	0,129	0,22	0,251	1790	5730
0,00500	0,00500	"	0,30	0,253	1730	5820
0,00365	0,00625	"	0,46	0,255	1700	5600
0,00250	0,00750	"	0,90	0,258	1730	5710



8. sz. táblázat.

$$\text{FeCl}_3 = 0,0049, K = 0,00248.$$

NaJ	HCl	dx. 10 <sup>3</sup>	dt	$\sqrt{\mu}$	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>
0,0200	—	0,449	0,24	0,211	43,8	2190	5900
0,0175	0,0025	0,370	0,19	0,212	40,6	2320	6130
0,0150	0,0050	"	0,22	0,214	34,5	2330	6240
0,0125	0,0075	"	0,28	0,216	30,1	2400	6490
0,0100	0,0100	"	0,41	0,218	24,4	2440	6690
0,0075	0,0125	0,247	0,47	0,220	17,8	2380	6630
0,0050	0,0150	"	0,96	0,224	12,8	2500	7010

9. sz. táblázat.

$$\text{FeCl}_3 = 0,0049, \text{NaJ} = 0,0100.$$

NaCl	HCl	dx. 10 <sup>3</sup>	dt	$\sqrt{\mu}$	k <sub>2</sub>	h <sub>2</sub>
—	0,0100	0,445	0,93	0,374	1100	6160
0,0125	0,0875	"	0,93	0,373	1100	6130
0,0250	0,0750	"	0,93	0,373	1100	6130
0,0375	0,0625	"	0,94	0,372	1100	6100
0,0500	0,0500	0,297	0,60	0,372	1130	6260
0,0625	0,0375	"	0,60	0,371	1150	6340
0,0750	0,0250	"	0,61	0,371	1150	6250
0,0875	0,0125	"	0,65	0,370	1080	6590
0,0100	—	"	1,30	0,365	1010	5420

1. Állandó ferrión koncentráció mellett a nátriumjodidot részben és fokozatosan nátriumkloriddal helyettesítettük. Amint a 6. sz. táblázat adataiból látható, mivel az iónerősség változatlan, bár a jódionkoncentráció a negyedrésszére csökken k<sub>2</sub>-értéke körülbelül ugyanaz marad, míg k<sub>1</sub> a megfelelő mértékben változik.

2. Állandó jódionkoncentráció mellett a ferrikloridot részben és fokozatosan alumíniumkloriddal helyettesítettük (7. sz. táblázat) k<sub>2</sub> a kísérleti hibák okozta ingadozásoktól eltekintve kis mértékben esik. Ennek az az oka, hogy amikor a ferrikloridot a egy kisebb mértékben hidrolizáló sóval helyettesítettük, ugyanakkor az iónerősséget is növeltük. Hogy a magyarázat helyes, bizonyítják h<sub>2</sub> állandó értékei.

3. Állandó ferrión koncentráció mellett a nátriumjodidot bizonyos mértékig fokozatosan kicseréltük sósavval (8. sz. táblázat) k<sub>1</sub> nagy mértékben esik, míg k<sub>2</sub> valamivel nagyobb mint a savmentes kísérleteknél és gyengén emelkedik. Így h<sub>2</sub>-értékei még inkább emelkednek. Ez a körülmény arra látszik vallani, hogy a hidrogénionok kis mértékben katalizálják a reakciót.

4. Állandó ferri- és jódionkoncentráció mellett a nátriumkloridot fokozatosan sósavval helyettesítettük. Mivel az iónerősség e közben alig változik k<sub>2</sub>-értéke a kísérleti hibák határain belül állandó marad. Kb. 10%-os eltérés van azonban a sósavas és savmentes kísérletek állandói között, ami ismét a hidrogénionok katalitikus hatása mellett szól (9. sz. táblázat).



Ez a négy kísérletsorozat mellett, hogy a Brönsted-féle elmélet érvényessége mellett tanuskodik, minden kétséget kizárólag igazolja a reakció mechanizmusára vonatkozó feltevésünk helyességét is.

Bár az eddigi kísérletek is minden kétséget kizárólag igazolták, hogy egy negatív sóhatással bíró iónreakcióval van dolgunk, amelyik pontosan követi a Brönsted-féle elmélet szabályait, mégis jónak láttuk, hogy még néhány neutrális sót is megvizsgáljunk ebből a szempontból. Csak ez esetben kaphatunk helyes képet a neutrális sóhatásról és az esetleges zavaró hatásokról. Ezekhez a kísérletekhez olyan sókat vettünk, amelyek a hatóanyagok egyikével sem lépnek reakcióba. Helykimelés céljából a 10. sz. táblázatban csak  $k_2$  és  $h_2$ -értékeit tüntettem fel. Amíg az előzőek a só típus és a moláris sókoncentrációnak megfelelően nagy mértékben változnak, addig  $h_2$  a kisebb eltérésektől eltekintve, amelynek a magyarázatát később adom meg, állandó marad.

10. sz. táblázat.

$$\text{NaJ} = 0,0100, \text{FeCl}_3 = 0,0049, \text{K} = 0,00248.$$

Neutr. só konc.	0,005	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,165	0,200
HCl	$k_2$	2690	2590	2130	1680	1270	1140	1010	900	790
	$h_2$	6850	6950	7120	6490	6050	6350	6500	6640	6720
LiCl	$k_2$	2280	2070	1680	1380	1140	991	866	790	708
	$h_2$	5560	5350	5090	5180	5160	5320	5390	5640	5940
NaCl	$k_2$	2299	2110	1720	1370	1090	946	825	752	677
	$h_2$	5610	5450	5200	5140	4940	5080	5130	5370	5230
$\text{NaNO}_3$	$k_2$	2260	2140	1720	1470	1320	1150	996	898	861
	$h_2$	5520	5530	5190	5510	5980	6170	6200	6410	6710
$\text{H}_4\text{NCl}$	$k_2$	2240	2140	1670	1300	1130	964	844	775	708
	$h_2$	5470	5530	0040	4990	5120	5180	5250	5570	5520
KCl	$k_2$	2640	2370	1890	1500	1230	1080	922	897	779
	$h_2$	6450	6120	5680	5890	5570	5880	5700	6050	6070
$\text{KNO}_3$	$k_2$	2670	2480	2070	1650	1370	1240	1040	979	925
	$h_2$	6500	6400	6260	6190	6210	6660	6470	7060	7210
$\text{MgCl}_2$	$k_2$	1980	1710	1240	909	789	606	525	462	436
	$h_2$	5390	5420	5600	6490	8190	8640	9920	11300	—
$\text{AlCl}_3$	$k_2$	1600	1360	907	642	512	425	374	333	319
	$h_2$	5040	5520	6480	9150	—	—	—	—	—

Minden esetben nő azonban a  $h_2$  értéke, amint az iónerősség 0,2-nél nagyobb. Ennek oka abban keresendő, hogy az aktivitási tényezőknek a kiszámításához használt 12. sz. egyenlet ilyen töménységű oldatokban már nem érvényes.



### 7. A specifikus ionhatás.

Amint azt már *Brönsted* is kiemeli,<sup>9</sup> minden reakciónál mutatkozik kisebb vagy nagyobb mértékben a specifikus ionhatás. Ez abban nyilvánul, hogy azonos ionerősség mellett a különböző sóoldatok neutrális sóhatása eltérő. Anélkül, hogy e jelenség okainak az ismeretetésébe kezdenék (egy későbbi dolgozat tárgyát fogja majd képezni), utalok a 11. sz. táblázat adataira. Itt az azonos (mint az 1. sz. táblázat kísérleteinél) koncentrációviszonyok mellett az alkálifémek jodidjaival és ammonium, ill. tetraetilammoniumjodiddal végzett kísérletek adatai foglaltatnak. Úgy  $k_2$ , mint  $h_2$  értékei a kísérleti hibák határain túlmenő eltérést mutatnak. Mivel azonban  $h_2$  értékei az ionerősséggel a Brönsted-féle elméletnek megfelelően változnak, katalizisról nem lehet szó, hanem csak a specifikus ionhatás okozhatja az észlelt eltéréseket. Mivel az alkáli fémeknél is aránylag erős a specifikus ionhatás, úgy érthetővé válik, miért nem azonosak  $k_2$  értékei a különböző sóoldatok azonos ionerősségű oldataiban.

11. sz. táblázat.

Iónerősség		0,0160	0,0248	0,0335	0,0380	0,0475	0,0589	0,0656	
KJ	$k_2$	3400	3050	2610	2380	2120	2020	1910	K. é. 6070
	$h_2$	6100	6130	6060	5920	2790	6190	6210	
NaJ	$k_2$	3030	2760	2380	2090	1930	1870	1850	K. é. 5440
	$h_2$	5440	5580	5530	5200	5270	5730	5360	
$H_4NJ$	$k_2$	3320	2950	2680	2380	2260	2070	1700	K. é. 6700
	$h_2$	5960	5690	6250	6170	6460	6460	5960	
$C_4H_{12}NJ$	$k_2$	3670	3080	2620	2380	2150	1980	1830	K. é. 6200
	$h_2$	6580	5970	6100	6170	6130	6180	6210	
LiJ	$k_2$	3580	3080	2650	2400	2240	2090	1870	K. é. 6330
	$h_2$	6410	5970	6190	6210	6530	6310	6350	

### 8. A ferro- és szulfátionok lassító hatása.

A neutrális sóhatás csak az esetben követi a Brönsted-féle elméletet, ha az oldószerül használt neutrális sók tényleg mint indifferens anyagok szerepelnek. Amint a neutrális sók a hatóanyagok valamelyikével reakcióba lépnek, a neutrális sóhatás a normálistól elütő lesz. Így a Brönsted-féle sóhatási szabály a zavaró hatások felderítésére is kiválóan alkalmas. Bár a neutrális sók okozta zavaró mellékreakciók felderítése e dolgozat tárgykörén túlesik, nem hagyhatom említés nélkül a ferri- és szulfátionok lassító hatását, amelyet már *Sasaki* is észlelt és mi csak megerősíthetünk. A szulfátionoknak a rendes sóhatásnál sokkal erősebb lassító hatását mutatják  $h_2$ -nek erősen eső értékei, továbbá a számított és kísérletileg talált  $k_2$ -értékek közötti

<sup>9</sup> Z. physik. Chem. 102, 179, 1922.



különbség. (12. sz. táblázat.) Ezt a ferri- és szulfátionokból keletkező  $\text{FeSO}_4$ -kevéssé reakcióképes komplex keletkezésével lehetne megmagyarázni.

12. sz. táblázat.

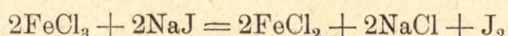
$$\text{KJ} = 0,010, \quad \text{FeCl}_3 = 0,0049, \quad dx = 0,0000698$$

$\text{K}_2\text{SO}_4$	dt	$\sqrt{\mu}$	$k_2$	$h_2$	$k_2$ szám
—	—	0,184	2610	6060	2650
0,005	0,41	0,220	711	1960	2400
0,010	1,00	0,254	292	941	2380
0,015	1,84	0,280	156	566	1690
0,020	2,85	0,306	102	418	1490
0,025	3,83	0,329	76,1	346	1340
0,050	9,75	0,419	29,9	207	886
0,075	16,40	0,508	17,8	184	588
0,100	24,30	0,577	12,0	171	428

13. sz. táblázat.

NaJ	NaCl	$\text{FeCl}_3$	$\text{FeCl}_2$	$dx \cdot 10^3$	dt	$a-2x-z$	$k_2$	$h_2$	$\sqrt{\mu}$
0,0150	—	0,01470	—	0,486	0,16	0,00954	1420	5730	0,303
0,0125	0,0025	0,01225	0,0025	0,364	0,27	0,00762	1150	4290	0,286
0,0100	0,0050	0,00980	0,0050	0,243	0,49	0,00574	863	3160	0,282
0,0075	0,0075	0,00735	0,0075	0,127	1,15	0,00406	464	1630	0,273
0,0050	0,0100	0,00490	0,0100	0,127	6,67	0,00236	309	1030	0,262

A ferroionok lassító hatásának a felderítése céljából egy kísérlet-sorozatban reprodukáltuk a



reakció lefolyását oly módon, hogy a  $\text{FeCl}_3$  és NaJ-ot fokozatosan  $\text{FeCl}_2$  és NaCl-al helyettesítettük. Az így követett és az eredeti reakció között csak abban van különbség, hogy a jelen esetben a reakcióelegy jódmentes. Ez azért szükséges, hogy az ellentétes irányú, a ferroionok és a jód között végbemenő reakciót meggátoljuk. Amint a 13. sz. táblázat adataiból láthatjuk, bár az ionerősség a reakció folyamán csökken s ebből kifolyólag  $k_2$ -nek is nőnie kellene, erősen esik. Úgyszintén esnek  $h_2$  értékei is. Ez a ferroionok lassító hatásának a következménye. A lassító hatást okozhatja a reakció lefolyásának olyan módon való gátlása, amint azt *Sasaki* elképzel, de igazolni nem tudja, vagy pedig jódiónt fogyasztással járó  $\text{FeJ}^+$  komplex keletkezése. Mivel e kérdés tisztázása beható kísérleti munkát igényel, túlesik a dolgozat tárgy körén.

\*

A fentebb ismertetett kísérletek minden kétséget kizárólag igazolták a reakció mechanizmusára vonatkozó megmondásaim helyességét. Egy a jódiónt nézve másod-, míg a ferriionokat illetőleg elsőrendű reakcióval van dolgunk, amelyik pontosan követi a Brönsted-féle sóhatási szabályt. A hidrolizált terriionok nem reakcióképesek, úgyszintén nagyon lassú kell, hogy legyen és így elhanyagolható a



jódióknak nézve elsőrendű reakció. A ferro- és szulfátionok lassító hatása úgynevezett másodlagos kinetikai sóhatás.

### Über den Mechanismus der Ferri-Jodionenreaktion.

Es wird gezeigt, dass die Ferri-Jodionenreaktion trimolekular (bimolekular für die Jodionen und monomolekular für die Ferriionen) vor sich geht. Die hydrolisierten Ferriionen reagieren nicht mit den Jodionen. Die primäre kinetische Salzwirkung folgt in verdünnten Lösungen genau der Neutralsalzregel von Brönsted. Es giebt eine ausgeprägte spezifische Ionenwirkung bei den Alkalimetallen. Die verlangsamende Wirkung der Ferro- und Sulfationen muss als eine sekundäre kinetische Salzwirkung aufgefasst werden.

A. Kiss.

## Újabb módszer a kenyér duzzadási képességének mérésére.

Karácsonyi László-tól.

— Közlemény a kir. József Műegyetem Élelmiszerchemiai laboratóriumából. —

Felesleges hangsúlyozni, hogy gazdasági és szociális szempontból is mily nagyjelentőségű eredmény volna, ha sikerülne olyan eljárást találni, melynek alkalmazásával a kenyérnek rövid idő alatt való előregedése meggátolható lenne. A cél elérése több úton képzelhető el: vagy magát a lisztet, vagy a tésztát kezeljük az eddigi szokásoktól eltérő módon, vagy a már kész kenyeret tesszük ki különleges tényezők hatásának; bizonyos idegen anyagok hozzáadása mellett, vagy esetleg anélkül. Bármelyik utat választjuk is, az első követelmény olyan egyszerű, de mégis érzékeny és pontos módszer kidolgozása, mellyel gyorsan megállapítható, hogy az alkalmazott tényezők voltak-e és milyen hatással a folyamatra.

*Lindet*<sup>1</sup> az „amylodextrin“, *Roux*<sup>2</sup> az „amilocellulóz“ kiválását kísérte figyelemmel, *Lehmann*<sup>3</sup> és *Jungmann*<sup>4</sup> megállapították, hogy a friss és az előregedett kenyér vizet felszívó képessége közt mutatkozik nagy különbség. *Katz (J. R.)*<sup>5</sup> a vízben oldható, alkoholban oldhatatlan szénhidrátok mennyiségének és a duzzadási képességnek csökkenését mérte.

Az eddig ismert legjobb módszernek a legutóbbit tartom, de nagyon kellemetlen oldala, hogy eredményt csak mintegy 24 óra leforgásával kaphatunk. A szénhidrátok mennyiségének mérése még hosszadalmasabb s annyira körülményes, hogy e tekintetben nem igen jöhet számításba. A duzzadási képesség mérésére általában használatos három módszer: a súly-, a térfogat- és a viszkoziméteres közül az első a kenyér esetében könnyen érthető okoknál fogva nem alkalmazható, a második kategóriába tartozik Katzé, míg a harmadikkal tudomásom szerint eddig még senki sem kísérletezett.

<sup>1</sup> Compt. rend. 1902, **134**, 908 és Bull. Soc. Chim. France 1902, (3) **27**, 634.

<sup>2</sup> Compt. rend. 1904, **138**, 1356.

<sup>3</sup> Archiv. f. Hyg. 1894, **21**, 238.

<sup>4</sup> Archiv. f. Hyg. 1895, **24**, 117.

<sup>5</sup> Zschr. f. physiol. Chem. 1915, **95**, 110 és 120—22.



Legutóbbi a liszt és tészta vizsgálatára *Lüers* és *Ostwald (Wo)*<sup>6</sup> dolgozták ki, azért kiindulási alapul az ő munkájukat választottam. A méréseket *Wi. Ostwald* típusú, de több tekintetben módosított viszkoziméterrel végezték. Kísérleteimhez magam is ilyen viszkoziméter-sorozatot használtam, — melynél csak a kapilláris volt fokozatosan változó átmérőjű — hogy megállapítsam azon feltételeket, melyek a legmegfelelőbb eljárás eléréséhez vezetnek.

Tájékoztatásul 5, 10, 15 és 20%-os szuszpenziókat készítettem. Az 5%-os nem elég érzékeny. Jól mérhető különbségek mutatkoznak a többi hárommal, de a 15 és még inkább a 20%-osnak elkészítése már nehéz, miután a rendelkezésre álló vízmennyiség quantitativ munkára alig elégséges. Legalkalmasabbnak a 10%-osat találtam, mert elkészítése semmi nehézséggel nem jár s érzékenysége sem hagy hátra kívánnivalót.

Az átfolyási idő tekintetében a legjobb eredményeket 150—300 sec/5 mellett tapasztaltam. Ez búzakenyérből készített 10%-os szuszpenzió esetében akkor érhető el, ha a viszkoziméter vízhártya 70—80 sec/5. Ha az átfolyási idő 150-nél rövidebb, a leolvadás pontossága szenved, ha 300-nál hosszabb, a nagyobb átmérőjű részecskék ülepedésének sebessége az átfolyás sebességét könnyen túlszárnyalhatja.

A viszkoziméterbe töltött szuszpenzió mennyiségének mindig egyenlőnek kell lennie, ezért célszerű a bővebb szár kitágított részén jelet alkalmazni olyan helyen, hogy a mérőgolyó megtöltése után előbbiben maradjon még kevés folyadék. A mérőgolyó felett és alatt alkalmazott jelzések a mérőgolyóhoz lehetőség szerint közel eszenek. (A viszkoziméter alakja és méretei az ábrán láthatók.)

Viszkoziméteres mérésekről lévén szó, a hőmérséklet szerepét szükségtelen külön kiemelni.

Említésre méltó azonban, hogy míg keményítőoldatok, lisztből és tésztából készített szuszpenziók viszkozitása az idővel bizonyos határig fokozatosan csökken, búzakenyér-suszpenziók viszkozitása hosszú ideig változatlan marad, sőt még nagyon csekély emelkedést is észlelhetünk olykor — természetesen párolgási veszteség és mikro-organizmusok működésének kizárása mellett.

Az elmondottak alapján a következő módszerben állapodtam meg:

10 g kenyérbelet szétcsípkedünk és megnedvesítjük. 5 perc múlva kb. 10 cm átmérőjű, *Dufour*-féle selyemszítaszövettel ellátott kerek szitán, kezdetben síma, lapos üvegdugóval, később ecsettel ismert súlyú, lapos porcellántálba átnyomkodjuk. A használt eszközöket leöblítvén és a csomókat eloszlatván, a pépet vízzel 0.01 pontosság mellett 100 g-ra egészítjük ki (a 10 g bél + víz együtt). A szuszpenziót 250 cm<sup>3</sup>-es *Erlenmeyer*-lombikban egyenletessé keverve, a

<sup>6</sup> Kolloid.-Zschr. 1919, 25, 82—90 és 116—36.



viszkozimeterbe töltjük s csöveit bedugaszolván, 20<sup>0</sup>-ra beállított víz-termosztátba helyezzük. Miután a szuszpenzió a kívánt hőmérsékletet felvette, néhány levegőbuborék befúvásával felkeverjük s az átfolyási időt  $\frac{1}{5}$  másodpercekben mérjük. Legalább 4—5 leolvasás középértékét vesszük, minden egyes leolvasás előtt a szuszpenziót természetesen felkevervén.

Búzakenyérből készült szuszpenziókkal dolgozva, a reprodukálhatóság kifogástalan; nagyon ritkán fordul elő, 2 sec/5 vagy annál valamivel nagyobb eltérés az egymást követő leolvasások között.

A módszer rendkívül egyszerű, emellett érzékeny és főleg igen gyors, mert *Katz* ülepítési módszerével összehasonlítva, mely 24 órát vesz igénybe, az egész művelet — beleértve azt az időt, mely a szuszpenziónak 20<sup>0</sup>-ra való beállításához szükséges — 30—40 perc alatt kényelmesen elvégezhető.

A viszkozitás változásának és az értékek nagyságrendjének szemléltetésére szolgáljon példakép néhány eredmény:

A sütéshez használt liszt	F r i s s		48 óráig állott		Csökkenés %
	sec/5	t/t <sub>1</sub> *	sec/5	t/t <sub>1</sub>	
0g	267	3·608	168	2·270	37·08
0s	270	3·649	171	2·311	36·67
4	241	3·267	159	2·149	34·02
4	264	3·580	173	2·336	34·71

\* t = a szuszpenzió átfolyási ideje, t<sub>1</sub> = a viszkozimeter vízértéke = 74 sec/5.

## Kinetikai vizsgálatok a jód és erukasav addíciójáról és a jód szolvatációjáról.\*

*Takács Erzsébet-től.*

VIII. A *k'* sebességi koefficiens kiszámítása a következőképen történt:

Jelentse a reakciókomponensek és pedig jód, erukasav és diiod-erukasav koncentrációját rendre a felhígítás után *a'*; *b'*; és *c*; *t* idő múlva a koncentrációk lesznek: *a'* + *x*; *b'* + *x*; és *c* — *x*.

A diioderukasav bomlásának sebessége tehát a 2-ik egyenletet alapul véve:

$$\frac{dx}{dt} = k' [EJ_2] [J_2]^2 - k [E] [J_2]^3 = k' (a' + x)^2 (c - x) - k (a' + x)^3 (b' + x)^{**}$$

\* Lásd e folyóirat 2. és 3. számát is.

\*\* A fenti differenciál-egyenlet megoldását *Dr. Szelestey Gyula* főiskolai tanársegéd úr volt szíves elvégezni, melyért e helyen is őszinte köszönetet mondok.



Az egyensúly beálltakor:

$$\frac{k}{k'} = K = \frac{c - x_1}{(a' + x_1)(b' + x_1)} \quad 5.$$

A fenti differencial-egyenletből

$$\frac{dx}{(a' + x)^2 [k'(c - x) - k(a' + x)(b' + x)]} = dt$$

Innen:

$$\frac{dx}{-(a' + x)^2 \left[ x^2 + \left( \frac{k'}{k} + a' + b' \right) x + a'b' - \frac{k'}{k} c \right]} = kdt = K \cdot k' dt$$

ahonnan

$$\frac{dx}{-(a' + x)^2 (\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} = K k' dt$$

ahol  $\xi_1$  és  $\xi_2$  az  $x^2 + \left( \frac{k'}{k} + a' + b' \right) x + a'b' - \frac{k'}{k} c = 0$  egyenlet gyökei.

Ezen gyököket a  $K$  egyensúlyi állandó értékének felhasználásával kiszámítva kiadódik, hogy ha  $\xi_2 = x_1$ , akkor

$$\xi_1 = \frac{-[a'b' + (a' + b')c + cx_1]}{c - x_1} \quad 6.$$

Most a

$$\frac{dx}{-(a' + x)^2 (\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} = k' K dt$$

egyenlet parciális törtekre bontását kell elvégeznünk.

Legyen:

$$\frac{1}{(a' + x)^2 (\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} = \frac{A}{(a' + x)^2} + \frac{A_1}{a' + x} + \frac{B}{\xi_1 - x} + \frac{D}{\xi_2 - x} \quad 7.$$

Az egyenlet mindkét oldalát megszorozva  $(a' + x)^2$ -tel és  $x$  helyébe  $a'$ -t helyettesítve:

$$A = \frac{1}{(\xi_1 + a')(\xi_2 + a')} \quad 8.$$

Most az  $(a' + x)^2$ -tel szorzott egyenlet mindkét oldalát  $x$  szerint differenciáljuk:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \frac{1}{(\xi_1 - x)(\xi_2 - x)} &= \frac{\xi_1 + \xi_2 - 2x}{(\xi_1 - x)^2 (\xi_2 - x)^2} = \frac{d}{dx} \left[ A_1 (a' + x) + \right. \\ &+ \left. \frac{B(a' + x)^2}{\xi_1 - x} + \frac{D(a' + x)^2}{\xi_2 - x} \right] = A_1 + \frac{d}{dx} \left[ (a' + x)^2 \left( \frac{B}{\xi_1 - x} + \frac{D}{\xi_2 - x} \right) \right] = \\ &= A_1 + (a' + x)^2 \frac{d}{dx} \left( \frac{B}{\xi_1 - x} + \frac{D}{\xi_2 - x} \right) + \left( \frac{B}{\xi_1 - x} + \frac{D}{\xi_2 - x} \right) 2(a' + x) \end{aligned}$$

Ha most ezen egyenletben  $x$  helyébe  $-a'$ -t teszünk:

$$A_1 = \frac{\xi_1 + \xi_2 + 2a'}{(\xi_1 + a')^2 (\xi_2 + a')^2} \quad 9.$$



Az eredeti egyenlet mindkét oldalát  $(\xi_1 - x)$ -vel megszorozva és  $x$  helyébe  $\xi_1$ -et téve:

$$B = \frac{1}{(\xi_1 + a')^2 (\xi_2 - \xi_1)} \quad 10.$$

Ugyanezt  $(\xi_2 - x)$ -vel megismételve:

$$D = \frac{1}{(\xi_2 + a')^2 (\xi_1 - \xi_2)} \quad 11.$$

Most már rátérhetünk a parciális törtekre bontott differencial-egyenlet integrálására:

$$\begin{aligned} -Kk't &= \int \frac{dx}{(a' + x)^2 (\xi_1 - x) (\xi_2 - x)} = A \int \frac{dx}{(a' + x)^2} + A_1 \int \frac{dx}{a' + x} + \\ &+ B \int \frac{dx}{\xi_1 - x} + D \int \frac{dx}{\xi_2 - x} = \frac{-A}{a' + x} + A_1 \ln(a' + x) - B \ln(\xi_1 - x) - \\ &- D \ln(\xi_2 - x) + \text{const.} \end{aligned}$$

Tudva, hogy  $t = 0$  időben  $x = 0$ , lesz összevonás után:

$$\frac{-Ax}{a'(a' + x)} + A_1 \ln \frac{a'}{a' + x} + B \ln \frac{\xi_1 - x}{\xi_1} + D \ln \frac{\xi_2 - x}{\xi_2} = Kk't$$

s a természetes logaritmusokról a Brigg-félékre áttérve:

$$\begin{aligned} \frac{-Ax}{2.3 a'(a' + x)} + A_1 \log \frac{a'}{a' + x} - B \log \frac{\xi_1}{\xi_1 - x} - D \log \frac{\xi_2}{\xi_2 - x} = \\ = \frac{Kk't}{2.3} \end{aligned} \quad 12.$$

Itt tehát  $a'$ , illetőleg  $b'$  a felhígítás utáni  $t = 0$  időnek megfelelő jód és erukasav koncentráció,  $x_1$  a felhígítástól az egyensúly beálltáig visszalakult dijóderukasav koncentráció (mol/liter).  $\xi_1$  és  $\xi_2$ ,  $A$ ,  $A_1$ ,  $B$ , és  $D$  értékeket a 6–11. egyenletek adják meg.

A 12-ik egyenlet segítségével kiszámított  $k'$  értékek a már fent közölt 6–10. táblázat utolsó függélyes oszlopaiban vannak megadva. Amint látjuk, a dijóderukasav bomlási sebességének koefficiensei egy-egy kísérleten belül kielégítően egyeznek egymással, valamint kielégítő egyezés áll fenn a különböző kísérletek koefficienseiből számított középértékek közt is, noha a kezdeti koncentrációk igen eltérőek voltak.

Megjegyzendő, hogy a  $k'$  értéke kiszámítható a VI. pontban levezetett  $K = \frac{k}{k'}$  egyenletből, hol  $k$  a dijóderukasav képződésének,  $k'$  a dijóderukasav szétbomlásának sebességi koefficiense,  $K$  pedig az egyensúlyi állandó.

Az 1–3. táblázat szerint  $k$  középértékben 90.0-nek adódik,  $K$  egyensúlyi állandót ugyanezen táblázatoknak megfelelő kísérleteknél 18.6-nak kaptam. Eszerint:

$$k' = \frac{k}{K} = \frac{90.0}{18.6} = 4.84.$$



A kísérleti úton nyert 5.21 és a számítás által kapott 4.84 közötti eltérést mindenesetre kísérleti hibák okozhatták. Tekintetbe veendő itt, hogy a  $k'$  pontos kísérleti meghatározása jelentékeny kísérleti nehézségekbe ütközött, főként azért, mivel az oldatok jódkoncentrációja a dolog természetéből kifolyólag igen kicsiny volt s így a titrálás eredményeihez több hiba tapad, mint különben.

### Az erukasav és jód addíciójának sebessége éter jelenlétében, széntetrakloridos közegben.

IX. Miután a jód és erukasav között végbemenő reakció mechanizmusáról tett feltevés a dijóderukasav bomlása, tehát a 2-ik egyenlet szerint visszafelé haladó reakció szempontjából is bebizonyítást nyert, rátértem annak megállapítására, hogy az erukasav és jód addíciójánál a reakcióelegyhez adott éter hatására, a reakció egyensúlyi állandójának, valamint sebességi koefficiensének értékében következnek-e be eltolódások.

Tájékoztatásul mindenekelőtt olyan reakcióelegyet készítettem, melynek jód és erukasav koncentrációja 0.05—0.05 mol/liter volt, azonban oldószerül tiszta étert használtam. Az elegyet 25.0 C°-on termosztátba téve, időnként próbákat vettem. A titrálás útján meghatározható jódkoncentráció állandónak bizonyult. Csökkenés még napok múltán sem volt észlelhető, vagyis az addíció sebessége *tiszta éteres* közegben praktice zérus, míg széntetrakloridban ily koncentrációk mellett a jód és erukasav legnagyobb része átalakul néhány óra alatt.

Ez a jelenség úgy magyarázható, hogy az éter a jóddal szolvátot képez, a szolvátképződés folytán csökken a  $J_6$  molekulák képződése szempontjából aktív  $J_2$  molekulák koncentrációja és hatványozott mértékben csökken az erukasav szempontjából aktív  $J_6$  molekulák koncentrációja. Miután tiszta éteres-oldatban a jód szolvatációja gyakorlatilag teljesnek tekinthető, abban a  $J_6$  molekulák koncentrációja praktice zérus s így érthető, hogy az addíció sebessége ugyancsak zérus.

X. Folytatólagosan már most olyan kísérleteket végeztem, ahol nem tiszta étert, hanem széntetrakloridot használtam oldószerül és az oldószer annyi étert tartalmazott, hogy az a jódnak csak bizonyos törtrészét kötötte le szolvát alakjában. A jól definiált étermennyiségeknek az oldószerül használt széntetrakloridhoz való adagolásától eltekintve, úgy jártam el, mint az 1—3. táblázatnak megfelelő éter nélküli kísérleteknél.

A következő 11—18. táblázat ezen éter jelenlétében lefolyó kísérletek eredményeit tartalmazza. A jelölések megfelelnek az 1—3. táblázatban eszközölt jelöléseknek, eltekintve attól, hogy az éter nélkül végzett kísérletek sebességkoefficienseitől,  $k$ -tól, megkülönböztetendő, a koefficienseket ezúttal  $\chi$ -vel jelöljük.  $S$  az éterkoncentrációt jelenti mol/literekben.



## Kísérletek széntetraklorid + éteres közegben 25·0 C°-on.

11. táblázat.

$$a = b = 0\cdot05; S = 0\cdot15;$$

$$x_1 = 0\cdot01760; K_a = 16\cdot77$$

t	a - x	$\chi$
0	0·05	—
7·0	0·04717	75·5
13	0·04530	75·3
21	0·04297	82·7
30	0·04142	80·0
68	0·03740	78·3
85	0·03647	76·4
106	0·03585	81·5
120	0·03550	74·3
$\infty$	0·03240	—
középérték :		78·0

12. táblázat.

$$a = b = 0\cdot05; S = 0\cdot35$$

$$x_1 = 0\cdot01658; K_a = 14\cdot84$$

t	a - x	$\chi$
0	0·05	—
4	0·04847	66·5
12	0·04602	67·0
25	0·04365	60·6
69	0·04107	62·9
81	0·03792	56·7
112	0·03735	57·6
131	0·03625	60·8
$\infty$	0·03342	—
középérték :		61·6

13. táblázat.

$$a = b = 0\cdot05; S = 0\cdot451;$$

$$x_1 = 0\cdot01600; K_a = 13\cdot84$$

t	a - x	$\chi$
0	0·05	—
5	0·04832	57·4
15	0·04632	50·7
40	0·04260	50·0
65	0·04060	47·1
90	0·03840	51·9
120	0·03710	55·2
150	0·03625	54·4
$\infty$	0·03400	—
középérték :		51·7

14. táblázat.

$$a = b = 0\cdot05; S = 0\cdot60;$$

$$x_1 = 0\cdot01582; K_a = 13\cdot53$$

t	a - x	$\chi$
0	0·05	—
13	0·04602	61·8
30	0·04410	45·5
45	0·04175	49·1
60	0·04052	50·6
75	0·03967	48·2
100	0·03862	45·8
120	0·03787	45·4
165	0·03722	47·0
$\infty$	0·03418	—
középérték :		51·0

15. táblázat.

$$a = b = 0\cdot05; S = 0\cdot70$$

$$x_1 = 0\cdot01513; K_a = 12\cdot45$$

t	a - x	$\chi$
0	0·05	—
10	0·04775	41·0
22	0·04562	41·9
35	0·04480	39·6
40	0·04380	37·5
70	0·04157	35·8
90	0·04005	38·8
120	0·03885	39·0
200	0·03712	35·9
$\infty$	0·03487	—
középérték :		38·7

A reakcióelegy egyensúlyi jódkoncentrációját  $a - x_1$ -t titrálással határoztam meg. Ezen  $a - x_1$ -t levonva a jód kezdeti koncentrációjából  $a$ -ból megkaptam  $x_1$ -t, a reakciótermék egyensúlyi koncentrációját. Így minden adat rendelkezésemre állott ahhoz, hogy az addíció egyensúlyi állandóját kiszámíthassam. Ez a VI. pontban már közölt 4-ik egyenlet szerint történt. Az étertartalmú közegben nyert addíciós egyensúlyi állandókat megkülönböztetés kedvéért  $K_a$ -val fogom a továbbiakban jelölni. A sebességekoefficienseket, az említett, *Szelestey* értekezésében ismertetett 16. egyenlet alapján számítottam.



16. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $S = 0.95$ ;  
 $x_1 = 0.01390$ ;  $K_a = 10.67$

t	a - x	$\chi$
0	0.05	—
15	0.04797	29.6
30	0.04607	30.4
60	0.04297	35.0
80	0.04260	28.7
138	0.04000	27.1
275	0.03732	33.5
$\infty$	0.03610	—
középérték:		31.7

17. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $S = 0.96$ ;  
 $x_1 = 0.01390$ ;  $K_a = 10.67$

t	a - x	$\chi$
0	0.05	—
10	0.04840	28.2
25	0.04635	28.2
40	0.04460	31.3
46	0.04345	30.9
70.5	0.04215	32.3
120	0.04047	28.1
135	0.03962	30.5
180	0.03850	30.7
255	0.03770	27.6
350	0.03670	30.1
380	0.03647	31.6
$\infty$	0.03587	—
középérték:		30.1

18. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $S = 1.08$ ;  
 $x_1 = 0.01360$ ;  $K_a = 10.28$

t	a - x	$\chi$
0	0.05	—
10	0.04830	29.9
24.75	0.04660	27.2
67	0.04317	27.2
85	0.04202	28.1
122	0.04027	31.6
$\infty$	0.03640	—
középérték:		28.8

Látjuk, hogy az éter nélküli kísérleteket véve alapul (1—3. táblázat) úgy a sebességi koeficiensek ( $\chi$ ), mint az egyensúlyi állandók ( $K_a$ ), várakozásunkhoz híven az éterkoncentráció növekedésével csökkennek. Mindkét állandó csökkenése természetesen összefüggésben van a jód szolvatációjának fokával, ami lehetővé teszi, hogy a táblázataimban szereplő egyensúlyi állandókból is és a sebességi koeficiensekből is kiszámíthassuk a jód szolvatációjának fokát, illetőleg a szolvatációs egyensúlyi állandó ( $K_s$ ) értékét.

XI. Az addíció egyensúlyi állandója értékének éter jelenlétében történő megváltozásából a szolvatáció fokára a következő módon vonhatunk le mennyileges következtetéseket:

Legyen  $a$  a kezdeti, titrálás útján meghatározható jódnak a koncentrációja, vagyis a szabad jód molekulák és a jódszolvát molekulák koncentrációjának összege;  $b$  az erukasav;  $S$  az éter (szolvatáló anyag) koncentrációja a reakció kezdetén. Továbbá  $x_1$  jelentse az egyensúly beállta után a dijóderukasav koncentrációját,  $y_1$  pedig ugyancsak az egyensúly beállta után a jódszolvát koncentrációját. E szerint egyensúlykor a szabad jód koncentrációja  $a - x_1 - y_1$ ; az erukasavé pedig  $b - x_1$  lesz.

A VI. pontban mondottak szerint az addíciós állandó értéke tehát:

$$K_a = \frac{x_1}{(a - x_1 - y_1)(b - x_1)} \quad 13.$$

vagy miután minden kísérletben  $a = b$ , lesz

$$K_a = \frac{x_1}{(a - x_1 - y_1)(a - x_1)}$$

Ugyanezért azonban a jód szolvatációjára érvényes a következő egyenlet:

$$K_s = \frac{(a - x_1 - y_1)(S - y_1)}{y_1} \quad 14.$$



ahol  $K_s$  a szolvatáció egyensúlyi állandója.

Ha  $a - x_1$ -et  $d$ -vel jelöljük, akkor

$$K_a = \frac{x_1}{(d - y_1) d}, \text{ illetve } K_s = \frac{(d - y_1)(S - y_1)}{y_1} \quad 15.$$

Ebből a két ismeretlenes egyenletrendszerből:

$$K_s = \frac{x_1 \left( S - d + \frac{x_1}{K_a d} \right)}{K_a d^2 - x_1} \quad 16.$$

Ezen  $K_s$  szolvatációs állandókat az említett 8 éteres kísérlet (11—18. táblázat) adataiból a következőnek találtam:

19. táblázat.

Táblázat (kísérlet) száma	11	12	13	14	15	16	17	18
S	0.150	0.350	0.451	0.603	0.700	0.950	0.960	1.080
$K_s$	1.34	1.36	1.29	1.38	1.39	1.29	1.26	1.31

$K_s$  középértéke: 1.33

*Lányi*<sup>1</sup> az oldhatóságnövekedés módszerével ugyanezen állandó értékét 0 C°-on 0.909-nek, 11.4 C°-on 1.205-nek találta. Lineáris extrapolálással ily alapon  $K_s$  értékeül 25.0 C°-on 1.558 adódik.

Hogy biztosabb összehasonlítást tehessek, néhány kísérletet 0 C°-on is végeztem és az eredményeket a 20—25. táblázatokban foglaltam össze. A jelölések és a számítások úgy történtek, mint az előző kísérleteknél.

Kísérletek széntetrakloridos + éteres közegben 0 C°-on.

20. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 0.00$ ;  
 $x_1 = 0.01855$ ;  $K_a = 102.5$

21. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 0.00$ ;  
 $x_1 = 0.01855$ ;  $K_a = 102.5$

22. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 0.25$ ;  
 $x_1 = 0.01710$ ;  $K_a = 77.0$

t	$a - x$	k
0	0.03200	—
5	0.03135	123.9
10	0.03072	127.1
20	0.02975	109.2
37	0.02905	122.3
45	0.02767	122.4
62	0.02670	115.0
101	0.02550	114.4
108	0.02455	118.2
158	0.02315	112.1
202	0.02220	109.4
440	0.01920	108.3
1210	0.01892	108.7
$\infty$	0.01345	—
középérték:		114.84

t	$a - x$	k
0	0.03200	—
6	0.03130	123.4
12	0.03050	127.5
25	0.02910	131.2
45	0.02785	115.5
62	0.02702	108.2
90	0.02532	117.2
150	0.02360	106.4
230	0.02137	112.4
330	0.02007	109.0
1100	0.01577	109.2
$\infty$	0.01345	—
középérték:		116.00

t	$a - x$	$\chi$
0	0.03200	—
20	0.03070	76.2
35	0.02985	71.9
70	0.02812	71.3
100	0.02687	73.3
160	0.02565	69.0
280	0.02315	65.8
304	0.02240	72.1
511	0.02077	62.8
$\infty$	0.01490	—
középérték:		72.67

<sup>1</sup> *Lányi*: Bölcsészdoktori Értekezés. 5. old. (1927.)



23. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 0.504$   
 $x_1 = 0.01600$ ;  $K_a = 62.5$

t	a — x	χ
0	0.03200	—
10.6	0.03135	51.0
20	0.03107	48.1
35	0.03075	52.0
64	0.02975	68.0
110	0.02800	47.0
233	0.02525	50.0
345	0.02407	41.0
435	0.02345	41.3
810	0.02100	40.8
∞	0.01600	—
középérték :		51.00

24. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 0.747$ ;  
 $x_1 = 0.01518$ ;  $K_a = 53.6$ ;

t	a — x	χ
0	0.03200	—
20	0.03135	39.6
30	0.03105	32.4
55	0.03050	29.0
59	0.03032	31.0
140	0.02850	31.5
210	0.02750	29.6
285	0.02647	29.6
427	0.02482	30.0
1240	0.02112	27.3
∞	0.01682	—
középérték :		31.11

25. táblázat.

$a = b = 0.032$ ;  $S = 1.010$   
 $x_1 = 0.01420$ ;  $K_a = 44.8$

t	a — x	χ
0	0.03200	—
70	0.03055	22.0
98	0.02982	25.1
156	0.02895	23.0
217	0.02842	21.0
360	0.02700	19.0
443	0.02617	21.0
510	0.02562	20.0
∞	0.01700	—
középérték :		21.57

A szolvatációs állandókat a következő táblázat tartalmazza:

26. táblázat.

Táblázat (kísérlet) száma	22	23	24	25
S	0.250	0.504	0.747	1.010
$K_s$	0.740	0.778	0.824	0.775

$K_s$  középértéke: 0.78

A  $OC^0$ -on végzett kísérleteim szolvatációs állandóinak középértéke (0.78) kielégítően egyezőnek mondható *Lányi* ugyanilyen temperaturán nyert eredményével.

Azon feltevésünk tehát, amely szerint éter jelenlétében az éter koncentrációjának növekedésével a jód aktivitása csökken, mennyiségi értelemben is beigazolódott.

XII. Mennyileges összefüggés található továbbá a *sebesség-koefficiensek eltolódása* és a szolvatáció foka közt is.

A 3-ik egyenletből tudjuk, hogy a jód és erukasav addíciójának sebessége, eltekintve attól, hogy a reakció egyensúlyra vezet

$$\frac{dx}{dt} = k [J_2]^3 [E]$$

Hogy ezen képletet abban az esetben is alkalmazhassuk, ha a reakcióelegy étert is tartalmaz, tegyük fel, hogy éter jelenlétében a szolvatáció foka  $\alpha$ , ami azt jelenti, hogy a jódnak  $\alpha$  törtrésze van nem reakcióképes (éterszolvát) alakban jelen s csak  $(1 - \alpha) [J_2]$  a reakcióképes jód koncentrációja. Tekintettel a nagy éterfölöslegre a szolvatáció foka a kísérletek folyamán állandónak tekinthető. A fenti képletben tehát  $[J_2]$  helyébe  $(1 - \alpha) [J_2]$ -t írhatunk s így a reakció sebessége



$$\frac{dx}{dt} = k \{(1 - \alpha) [J_2]\}^3 [E] = k (1 - \alpha)^3 [J_2]^3 [E]$$

Éter jelenlétében mérve a reakciósebességet, sebességi koefficiens gyanánt  $k(1 - \alpha)^3$  értéket kapjuk (ahol is  $k$  az éter nélkül végzett kísérletekben nyert sebességi koefficiens), amelyet  $k$ -tól megkülönböztetendő ezúttal is  $\chi$ -vel jelölünk, lesz tehát:

$$\chi = k (1 - \alpha)^3;$$

ahonnan:

$$\alpha = 1 - \sqrt[3]{\frac{\chi}{k}} \quad 17.$$

Ily módon az  $\alpha$  értékek ismeretessé válván, ezeket a szolvatáció egyensúlyi egyenletébe vihetjük, vagyis lesz:

$$K_s = \frac{S(1 - \alpha)(a - x)}{\alpha(a - x)} = \frac{S(1 - \alpha)}{\alpha} \quad 18.$$

Ezen egyenlet szerint kiszámítottam  $K_s$  értékeit a 11—18., illetőleg 22—25. táblázatokban szereplő kísérletekből s az eredményeket a következő (27—28.) táblázatokban foglaltam össze:

27. táblázat.

Táblázat (kísérlet) száma	11	12	13	14	15	16	17	18
S	0.150	0.350	0.451	0.603	0.700	0.950	0.960	1.08
$K_s$	3.060	2.600	0.220	2.523	2.150	2.283	2.323	2.337

$K_s$  középértéke: 2.437

28. táblázat.

Táblázat (kísérlet) száma	22	23	24	25
S	0.250	0.504	0.747	1.010
$K_s$	1.499	1.611	1.362	1.348

$K_s$  középértéke: 1.455

Amint láthatjuk, a jód szolvatáció állandójának értéke éterrel széntetrakloridos közegben 0 C°-on:

az egyensúlyi állandókból . . . 0.780 nak  
a sebességmérésekből . . . 1.455 „  
*Lányi* szerint pedig . . . 0.909 „

adódik.

25.0 C°-on pedig, egyébként hasonló körülmények közt:

az egyensúlyi állandókból . . . 1.330 nak  
a sebességmérésekből . . . 2.437 „  
*Lányi* szerint (extrapolálva) . . . 1.558 „

adódik a jódszolvatáció állandója.

Amíg az egyensúlyi állandó eltolódásokból és a *Lányi*-féle kísérletekből kapott állandók kielégítően egyezőnek mondhatók, addig a sebességmérésekből adódó értékek jelentékenyen magasabbak. Utóbbi jelenség magyarázása céljából kísérletileg alig hozzáférhető kombinációkra vagyunk utalva.



### Az erukasav és jód addíciójának sebessége éter jelenlétében széndiszulfidos közegben.

XIII. Annak eldöntésére, hogy éter jelenlétében a reakciósebesség csökkenése, valamint az egyensúlyi állapot eltolódása és a szolvatáció foka közötti összefüggés más közeg esetén is fennáll, széndiszulfidos közegben is végeztem kísérleteket. Az eredmények a 29–30. táblázatban vannak összefoglalva. A jelölések azonosak a széntetraloridos kísérletekben eszközölt jelölésekkel.

#### Kísérletek széndiszulfidos + éteres közegben 25.0 C°-on.

29. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $S = 0.15$ ;  
 $x_1 = 0.01027$ ;  $K_a = 6.50$ ;

t	a - x	$\chi$
0	0.05000	—
9	0.04930	(13.1)
23	0.04812	15.1
38	0.04662	18.5
81	0.04420	19.0
120	0.04312	18.4
150	0.04232	18.8
221	0.04112	19.8
349	0.04030	19.1
$\infty$	0.03973	—
középérték:		18.8

30. táblázat.

$a = b = 0.05$ ;  $S = 0.45$ ;  
 $x_1 = 0.00953$   $K_a = 6.44$

t	a - x	$\chi$
0	0.05000	—
20	0.04927	(61.0)
45	0.04695	14.7
60	0.04607	14.8
80	0.04495	16.3
120	0.04362	16.7
145	0.04312	16.3
310	0.04112	17.7
380	0.04085	17.8
$\infty$	0.04047	—
középérték:		16.2

Hogy a dijoderukasav-koncentrációkat növeljem, a jód és erukasav koncentrációkat 0.1–0.1 mol/literre emeltem. Az így végzett kísérletek eredményei a 31–35. táblázatban láthatók.

31. táblázat.

$a = b = 0.1$ ;  $S = 0.00$ ;  
 $x_1 = 0.03115$ ;  $K_a = 6.57$

t	a - x	k
0	0.10	—
4	0.09242	25.4
10	0.08457	27.7
17	0.08002	25.3
28	0.07500	27.3
40	0.07260	26.8
45	0.07190	26.5
70	0.07000	26.7
$\infty$	0.06885	—
középérték:		26.5

32. táblázat.

$a = b = 0.1$ ;  $S = 0.00$ ;  
 $x_1 = 0.03115$ ;  $K_a = 6.57$

t	a - x	k
0	0.10	—
4.5	0.0914	24.9
15	0.0817	24.9
31	0.07517	24.2
45	0.07257	24.0
52	0.07132	25.9
75	0.07045	23.5
80	0.06995	26.7
$\infty$	0.06885	—
középérték:		24.9



33. táblázat.

$a = b = 0.1$ ;  $S = 0.752$ ;  
 $x_1 = 0.02796$ ;  $K_a = 5.38$ ;

t	a - x	$\chi$
0	0.10	—
10	0.08807	18.1
20	0.08435	14.3
30	0.08167	13.0
40	0.07912	12.9
55	0.07635	14.1
82	0.07512	13.0
87	0.07440	14.0
92	0.07385	12.8
$\infty$	0.07205	—
középérték:		13.54

34. táblázat.

$a = b = 0.1$ ;  $S = 1.0$ ;  
 $x_1 = 0.02660$ ;  $K_a = 4.93$ ;

t	a - x	$\chi$
0	0.10	—
15	0.08900	10.91
23	0.08540	11.2
30	0.08310	11.4
45	0.07907	12.7
70	0.07865	9.7
105	0.07537	10.2
$\infty$	0.07340	—
középérték:		11.02

35. táblázat.

$a = b = 0.1$ ;  $S = 1.016$ ;  
 $x_1 = 0.02660$ ;  $K_a = 4.93$

t	a - x	$\chi$
0	0.1	—
26.80	0.08440	10.9
60	0.07690	12.3
78	0.07670	10.5
105	0.07472	12.7
150	0.07440	10.5
163	0.07390	11.8
189	0.07370	10.8
$\infty$	0.07340	—
középérték:		11.28

Ezután kiszámítottam a szolvatációs állandókat ( $K_s$ ), az egyensúlyi állandók eltolódásából, valamint a sebességi koefficiensek csökkenéséből is, egészen hasonlóan, mint a széntetrakloridos közegben végzett kísérleteknél. Az eredményeket a 36-ik táblázatban foglaltam össze. A középértékek kiszámításánál a 0.15 mol étert tartalmazó oldatban végzett kísérletet figyelmen kívül hagytam. Ilyen kicsiny éterkoncentráció esetén ugyanis a reakciósebességben és egyensúlyban oly csekély eltolódás lép fel, hogy a mutatkozó különbségek abszolút hibája aránylag igen nagy.

36. táblázat.

A jód és erukasav kezdeti koncentrációja (mol/liter)	S	$K_s$ sebességből	$K_s$ egyensúlyból
0.05—0.05	0.150	(3.71)	(3.77)
0.05—0.05	0.450	3.42	2.67
0.1 — 0.1	0.752	3.15	2.82
0.1 — 0.1	1.000	3.17	3.12
0.1 — 0.1	1.016	3.22	2.87
középérték:		3.24	2.87

Amint e táblázatból látható, a sebesség megváltozásából számított szolvatációs állandók egymásközt egyeznek és tekintettel a számos hibalehetőségre, kielégítően egyezőnek mondhatók ezen értékekkel az egyensúly eltolódásából számított  $K_s$ -ek középértékei is.

### Összefoglalás.

1. A jód és erukasav között, széntetrakloridos és széndiszulfidos közegben végbemenő addíciót tettem újabb szempontokból tanulmány tárgyává és a *Szelestey* által alkalmazott methodikát a lehetőség szerint tökéletesítettem.



2. A jód és erukasav reakciótermékének a dijoderukasavnak bomlási mechanizmusát vizsgálva, megállapítottam, hogy ezen bomlás (*Szelestey* feltevésének megfelelően) csakis jód jelenlétében, még pedig a jódra nézve bimolekulárisan folyik le.

3. Éter jelenlétében vizsgálva az addíciót azt találtam, hogy a reakciósebesség koefficiensei és a reakció egyensúlyi állandója, éter hozzáadására oly módon változnak, hogy e változásból a jód és éter által képezett nem reakcióképes szolvát keletkezésére lehet következtetni.

4. Úgy a reakciósebességnek, mint az egyensúlyi állandónak éter jelenlétében történő változásából kiszámítottam a jód szolvatációjának egyensúlyi állandóját.

\* \* \*

Dolgozatom a magy. kir. Állatorvosi Főiskola vegytani intézetében készült, Dr. Gróh Gyula főiskolai ny. r. tanár úr kezdeményezésére, kinek munkám iránti meleg érdeklődéséért és nagybecsű tanácsaiért e helyen is hálás köszönetem fejezem ki.

## Kinetische Untersuchungen über die Addition des Jods und der Erukasäure und über die Solvation des Jods.

Von: *Elisabeth Takács.*

### Zusammenfassung.

1. Ich habe die, zwischen dem Jod und der Erukasäure (in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff als Medium) zustandekommende Addition von neuen Gesichtspunkten zum Gegenstand meiner Untersuchung erwählt und habe die durch *Szelestey* angewandte Methodik, der Möglichkeit nach vervollkommenet.

2. Ich untersuchte den Zersetzungsmechanismus der Dijoderucasäure und stellte fest, dass diese Zersetzung (der Voraussetzung *Szelestey's* entsprechend) nur in Gegenwart des Jods, und zwar auf Jod bezüglich bimolekulär vor sich geht.

3. Das Ergebnis der Untersuchung der Addition in Gegenwart von Aether zeigte, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtskonstante in Gegenwart von Aether sich in der Weise ändern, dass man aus dieser Änderung auf die Entstehung eines durch Jod und Aether gebildeten reaktionsunfähigen Solvates folgern kann.

4. Ich berechnete die Gleichgewichtskonstante der Solvation des Jods, in Gegenwart von Aether, sowohl aus der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeits-, wie aus der Gleichgewichtskonstante.

(Diese Arbeit wird auch in der Zeitschrift für physik. Chemie publiziert.)



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi kémiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek kémiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRALIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai kémiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.



Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.



Analitikai készülékek  
kalibrálása.



**Hőmérők  
Barométerek**



Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.



Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.



**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**



Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.



Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.







# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. MÁJUS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Koczás Gyula</i> : A földfémek halogénjeinek ultraibolya abszorpciója . . .	73
— Die ultraviolette Absorption der Erdalkalihalogenide . . .	76
<i>Páskuj József</i> : Az arzén térfogatos meghatározása . . . . .	76
<i>Hanák Mária</i> : Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	83
Jelentés a szakosztály 242. üléséről . . . . .	88

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefélenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefélenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. MÁJUS

5. FÜZET.

## A földfémek halogénjeinek ultraibolya abszorpciója.

*Koczás Gyulától.*

Az alkáli földfémek halogénjeinek ultraibolya abszorpciójával már sokan foglalkoztak, az egyes szerzők azonban kivétel nélkül csak a chloridok abszorpcióját vizsgálták.

*G. P. Drossbach*<sup>1</sup> és *C. R. Crymble*<sup>2</sup> még azt állítja, hogy az alkáli földfémek chloridjai vizes oldatokban nem mutatnak semmiféle ultraibolya abszorpciót. Ezzel ellentétben *G. M. Pool*,<sup>3</sup> *F. H. Getman*<sup>4</sup> és *E. Viterbi*<sup>5</sup> azt találták, hogy bár a molekuláris extinkció koefficiens értéke ezen oldatoknál elég kicsiny, mégis határozott abszorpciót mutatnak a spektrum ultraibolya részében.

A három szerző eredményei azonban nem egyeznek meg. *Pool* saját módszerével vizsgálva az abszorpciót, azt találja, hogy az alkáli földfémek chloridjainak vizes oldatai szelektív abszorpciós csíkot mutatnak. Az abszorpció maximuma a  $\text{BaCl}_2$ -nál  $\lambda = 2560 \text{ \AA}$ , a  $\text{SrCl}_2$ -nál  $\lambda = 2792 \text{ \AA}$  és a  $\text{CaCl}_2$ -nál  $\lambda = 2700 \text{ \AA}$  hullámhosszúságnál van; a molekuláris extinkció koefficiens értékek rendre kisebbednek az elemek rendszámának megfelelően.

*Getman* vizsgálatai szerint az alkáli földfémek chloridjainak vizes oldatai közül csupán a Ca és Sr mutatnak szelektív abszorpciót és ezen szelektív abszorpciót mutató oldatok abszorpciós maximuma közelítőleg ugyanazon hullámhosszúságra ( $\lambda = 2730 \text{ \AA}$ ) esik és a molekuláris extinkció-koefficiens nagysága az illető fém atómsúlyának megfelelően növekedik. *Getman* tehát *Pool*-al ellentétben nem talál a  $\text{BaCl}_2$  vizes oldatánál szelektív abszorpciót és a  $\text{SrCl}_2$  és  $\text{CaCl}_2$  abszorpciós maximumát is másutt találja, mint *Pool*.

A két szerző között fennálló ezen ellentét miatt választotta *E. Viterbi* vizsgálatai tárgyául a Ca, Sr és Ba chloridoldatok ultraibolya abszorpcióját. Eredményei azonban a fenti szerzők egyikének eredményeivel sem egyeznek meg. Szerinte mind a három chlorid oldata a középű ultraibolyában szelektív abszorpciót mutat és az abszorpciós maximumok az alkáli földfémek atómsúlyának emelkedésével a külső ultraibolya felé húzódnak. Az abszorpciós maximum helye  $\text{CaCl}_2$ -nál a

<sup>1</sup> Ber. d. dtsh. Chem. Ges. B. XXXV. 91—93, 1902.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. 101, 266—73, 1912.

<sup>3</sup> Ztschr. f. Phys. 29, 311—14, 1924.

<sup>4</sup> Journ. Phys. Chem. 29, 853—84, 1925.

<sup>5</sup> Gaz. Chim. Ital. 47, 615—20, 1927.

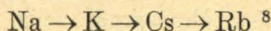


$\lambda = 2715 \text{ \AA}$ , a  $\text{SrCl}_2$ -nál a  $\lambda = 2665 \text{ \AA}$ , a  $\text{BaCl}_2$ -nál a  $\lambda = 2624 \text{ \AA}$  hullámhosszúságnál van. Az ultraibolya spektrum többi részén az oldatok folytonos abszorpciót mutatnak. A Ca és Ba esetében az abszorpciós csík éles, viszont a Sr-nál gyenge és elmosódott. Három minimumot is talál, melyek ugyanazt a törvényszerűséget mutatják, mint a maximumok, csak kevesebb szabályossággal. A Ca és Sr chloridoknál a molekuláris extinkció koefficiens a legszélső ultraibolya kivételével egyenlő nagyságrendű, viszont a  $\text{BaCl}_2$  sokkal erősebben absorbeál.

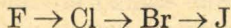
Egy előbbi dolgozatomban<sup>6</sup> a fémek chloridok ultraibolya abszorpcióját vizsgálva, kimutattam, hogy a Ca, Sr és Ba chloridok vizes oldatai a középső ultraibolyában szelektív abszorpciós csíkot mutatnak

és az egyes hullámhosszakhoz tartozó molekuláris extinkció-koefficiens értékek — az elemek rendszámának megfelelően — a Ba-tól a Ca-ig fokozatosan csökkennek.

Hasonló törvényszerűséget talált az alkáli fémeknél L. A. Müller,<sup>7</sup> kinek vizsgálatai szerint ezen oldatokban a kationok



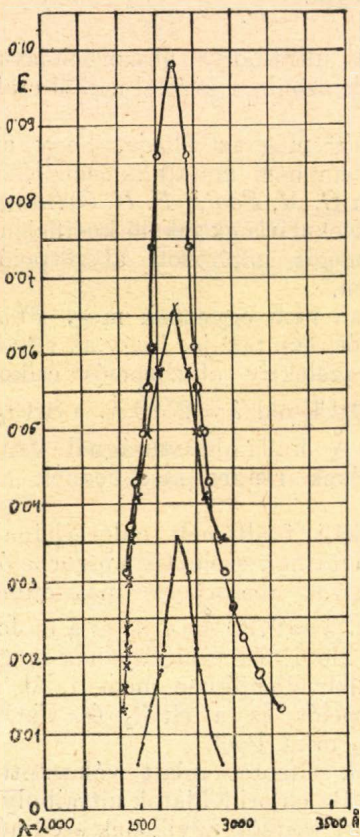
az anionok a



sorrend szerint növekvő abszorpciót mutatnak az ultraibolyában.

Mostani kísérleteimben a földfémek chloridjain kívül a bromidok és jodidok abszorpcióját vizsgáltam.<sup>9</sup> Méréseimet A. Hilger közepes nagyságú kvarc-spektrográfiájával kombinált Judd-Lewis-féle szektorfotométerrel<sup>10</sup> végeztem.<sup>11</sup>

Vizsgálataimhoz „Wellington Anti-screen London” lemezeket használtam. Fényforrásként nagy kapacitású wolfram-acél szikra szolgált. Méréseim közben a két wolfram-acél elektród egymásközi távolsága 3 mm, a spektrográf rés-szélessége 0.02 mm volt. Az így nyert spektrum hossza a  $\lambda = 5500 \text{ \AA}$  hullámhossztól a  $\lambda = 2250 \text{ \AA}$  hullámhosszig 152 mm volt. Kísérleteimhez C. A. F. Kahlbaum „zur Analyse” jelzésű készítmé-



•  $\text{CaCl}_2$   
 ×  $\text{SrCl}_2$   
 ○  $\text{BaCl}_2$

1. ábra.

<sup>6</sup> Zs. f. Phys. 59, 274—88, 1930; Disszertáció, Pécs 1929.

<sup>7</sup> Ann. d. Phys. 82, 39—66, 1926.

<sup>8</sup> A Rb és Cs abszorpciója szerint nem követi az atomsúlyok sorrendjét.

<sup>9</sup> A fluoridokat nem tudtam vizsgálni, mert azok vízben igen nehezen oldódnak.

<sup>10</sup> Journ. Roy. Soc. of Arts 1921, 806.

<sup>11</sup> E helyen is hálás köszönetet mondok dr. Gróh Gyula professzor úrnak, aki intézete tulajdonát képező eszközöket rendelkezésemre bocsátani szíves volt.



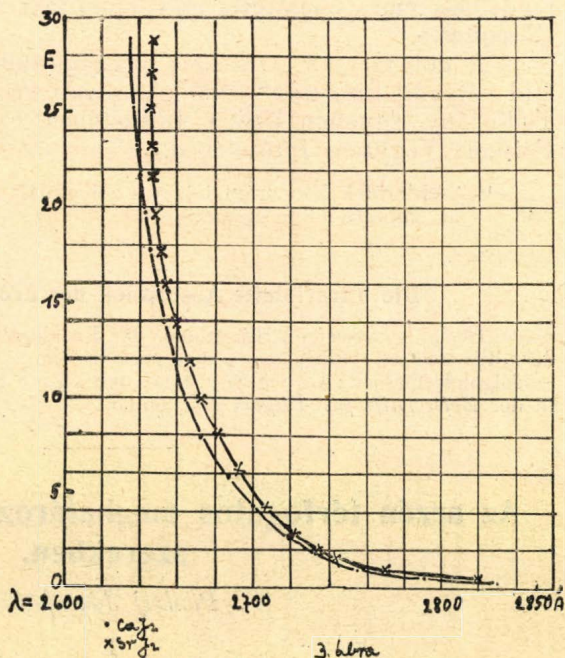
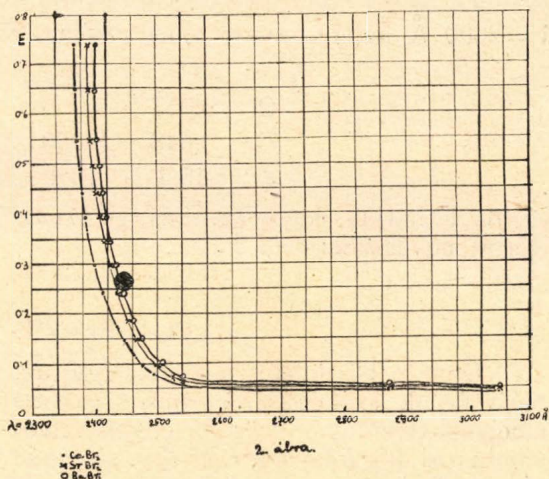
nyeket használtam. Méréseim közben elkövetett relatív hiba nagysága középértékben  $\pm 2.2\%$  volt.

Eredményeimet az 1., 2. és 3. ábra tünteti fel. Az ábrákból rögtön látható, hogy sem a bromidoknál, sem a jodidoknál az abszorpciós maximum nem volt elérhető.

A bromidoknál ugyanis az abszorpciós görbe az általam mérhető spektrális terület legszé-  
lén húzódik és az abszorpciós maximum kiesik ebből a spektrális régióból.

A jodidoknál viszont az abszorpció oly nagyfokú, hogy csak híg oldatokban mérhető; itt pedig a fellépő hydrolysis szab határt a hígításnak.

A jodidok vizsgálatánál különösen arra kellett vigyázni, nehogy szabaddá válják az oldatban jódot. Ugyanis a tiszta jódot abszorpciója igen nagy<sup>12</sup> és így ez a vizsgálatokat lehetetlenné tenné. Szerencsére azt tapasztaltam, hogy az esetben, ha az oldat elkészítése után jódot még nem tartalmaz, akkor annak kiválása a vizsgálat alatt sem következik be. A jódot kiválását az ismeretes „keményítő-próbán” kívül úgy is ellenőriztem, hogy az egy lemezre felvett 20 csík utolsó csíkja az első csíknak megismétlése volt. Ha az utolsó csíknál az egyenlő fekete-désű hely ugyanarra a hullámhosszúságra esett, mint az első csíknál, akkor az oldatban az alatt az idő alatt, míg a felvétel történt, nem mehe-



<sup>12</sup> Papp Szilárd, Diss. 1930, Budapest.



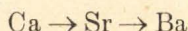
tett végbe olyan változás, amely spektroszkópiailag észrevehető lenne.

A bromidok vizsgálatánál a koncentráció  $1/2$  és  $2$  mol/liter, a jodidokénál  $1/2$ ,  $1/10$ ,  $1/20$  mol/liter; a rétegvastagság minden esetben  $1$  cm volt.<sup>13</sup>

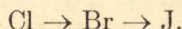
Ha már most úgy, mint Müller, felírjuk az egy bizonyos hullámhosszhoz tartozó molekuláris extinkció-koefficiensek értékét például a  $\lambda = 2600 \text{ \AA}$  hullámhosszra vonatkozólag, akkor

	Ca	Sr	Ba
Cl	0.017	0.056	0.676
Br	0.048	0.060	0.083
J	15.2	18.4	—

rögtön láthatjuk, hogy az abszorpció nagysága a következő sorrend szerint növekszik:



és



Összinté köszönetet mondok úgy *dr. Rhorer László* egy. ny. r. tanár úrnak azokért a hasznos gyakorlati és elméleti tanácsokért, amelyekkel munkám közben ellátni szíves volt, mint *dr. Gróh Gyula* állatorvosi főiskolai ny. r. és egy. m. tanár úrnak azokért a nagybecsű támogatásokért, amellyel az intézete tulajdonát képező eszközöket rendelkezésemre bocsátotta és állandó szíves érdeklődésével munkámat elősegítette.

A dolgozat az „Országos természettudományi alap” és a „Kornfeld pályadíj bizottság” támogatásával készült, részben az Erzsébet Tudomány Egyetem Fizikai Intézetében, részben a m. kir. Állatorvosi Főiskola Vegytani Intézetében.

<sup>13</sup> A chloridok koncentrációjára s a használt rétegvastagságra vonatkozólag lásd a fent említett dolgozatomat.

### Die ultraviolette Absorption der Erdalkalihalogenide.

In den wässerigen Lösungen der Erdalkalihalogenide wächst die Grösse der ultravioletten Absorption — dem periodischen System der Elemente entsprechend — folgendermassen:  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$  und  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ . Diese Mitteilung wird in der *Zeitschrift für Physik* erscheinen.

Gy. von Koczás.

## Az arzén térfogatos meghatározása növényvédelmi szerekben.

Páskuj József-től.

### I.

Az arzénes növényvédelmi szerek (mint permetező és porzószerek) évről-évre fokozódó mennyiségben nyernek alkalmazást a gyü-



mölcsösökben és szőlőben nagy pusztításokat okozó különböző rovar-kártevők elpusztítására, miért is az arzénes szerek igen nagy jelentőséggel bírnak a növényvédelemben. Az arzénes permetező- és porzószereken kívül a vetőmagcsávázószeretek között is vannak arzéntartalmúak.

A szervetlen arzénvegyületek közül a *schweinfurti zöld*  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2]$ , az *ólmazarzén*  $[\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbHAsO}_4]$  és a *kálciumarzén*  $[\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2]$  szerepelnek a leggyakrabban mint növényvédelmi szerek. Ezek az arzénvegyületek növényvédelmi célokra különlegesen állítatnak elő és tiszta állapotban vagy más idegen (a permetlé tapadását, a permetlében a lebegő részecskék szuszpendálását, porzószerекnél a hatóanyag eloszlását és tapadását elősegítő) szervetlen vagy szerves anyagokkal (kaolin, enyv, szappan, kazein, melász, cukor, stb.) keverve, por- vagy pépalakban, különféle nevek alatt kerülnek forgalomba. Olyan növényvédelmi szerek is vannak forgalomban, amelyekben az arzén speciális összetételű szerves vegyületek formájában van jelen. Az arzénes növényvédelmi szerek az arzénvegyületek mellett még különböző réz- és higanyvegyületeket és ként is tartalmazhatnak és mindegyik arzénes szer több-kevesebb vasat is tartalmaz szennyezőként.

Miután az irodalomban az arzénes növényvédelmi szerek arzéntartalmának a meghatározására leírt eljárások csakis a növényvédelemben használt és említett tiszta szervetlen arzénvegyületekre vonatkoznak, *Bodnár* professzor úr ajánlatára olyan eljárás kidolgozását tűztem magam elé feladatul, amely általánosan használható legyen az arzént szerves vegyületekben valamint anorganikus arzénvegyületek mellett szerves anyagokat is tartalmazó növényvédelmi szerek arzéntartalmának, egyszerű, gyors és pontos meghatározására.

Az arzént szerves kötésben tartalmazó szereket az arzén meghatározáshoz okvetlenül szükséges elrontcsolni, a roncsolás legtöbb esetben azoknál a szereknél sem kerülhető el, amelyekben az arzén szervetlen vegyület alakjában van jelen ugyan, de szerves anyagokat is tartalmaznak. Az elrontcsolt anyagban az arzén mint  $\text{As}^V$  van jelen, de ennek közvetlen térfogatos meghatározására a jelenlevő idegen fémek miatt nem lehetett gondolni. Legegyszerűbbnek kínálkozott az arzén elválasztására az  $\text{As}^V$  sósavas oldatban való redukálása és a keletkezett  $\text{AsCl}_3$  ledesztillálása,\* a desztillátumban levő  $\text{As}^{III}$  titrálására pedig a *Győry*-féle<sup>1</sup> bromometriás módszert találtam a legalkalmasabbnak.

Vizsgálataimról, amelyek alapján sikerült egy egyszerű, gyors, pontos és általánosan használható eljárást az organikus arzénes növényvédelmi szerek arzéntartalmának a meghatározására kidolgoznom, a következőkben kívánok röviden beszámolni.

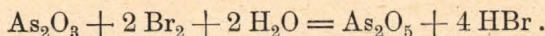
\* Újabban *Schulek* és *Villecz* [Zschr. f. anal. Chem. 76, 81 (1929)] azt találták, hogy az  $\text{As}^V$  redukálására legcélszerűbben a hidrazinszulfát használható tömény kénsavas oldatban, mert a redukálószer feleslege a tömény kénsav főzésekor elbomlik és ilyen módon az  $\text{As}^{III}$  desztillálás nélkül — más fémek (Ca, Sr, Ba, Fe, Pb, Ag) mellett is — közvetlenül titrálható.

Ha az arzén mellett réz van jelen, ez az eljárás nem használható, mert szerzők kísérlete szerint réz jelenlétében a hidrazinszulfáttal való redukció nem tökéletes. Mintán az arzénes növényvédelmi szerek sok esetben rezet is tartalmaznak, *Schulek* és *Villecz* eljárása, dacára nagy előnyének (desztillálás elmaradása) nem jöhetett tekintetbe mint általánosan használható eljárás a növényvédelmi szerek arzéntartalmának a meghatározásánál.



### Titrlálás.

A *Győry*-féle térfogatós eljárás azon alapszik, hogy az  $\text{As}^{\text{III}}$  sósavas oldatban  $n/10$   $\text{KBrO}_3$ -oldattal, illetve a  $\text{KBrO}_3$  és  $\text{KBr}$  egymásra hatásakor felszabaduló  $\text{Br}$  által tökéletesen  $\text{As}^{\text{V}}$ -é oxidálódik:



Ha az összes  $\text{As}^{\text{III}}$  oxidálódott, a felszabaduló  $\text{Br}$  az indikátorul használt metiloránzsot elszínteleníti. Miután az  $\text{AsCl}_3$  ledesztillálásánál változó mennyiségű sósav mehet át a desztillátumba, kérdés, hogy milyen sósavhatárok között ad a *Győry*-féle titrlálás jó eredményeket. A titrlándó  $\text{As}^{\text{III}}$ -oldat sósav tartalmára vonatkozólag *Győry* annyit említ, hogy 10%-os sósavval savanyítja meg; adataiból kiszámítható, hogy az általa titrlált oldatok 2·5–8% sósavat tartalmaztak. *Jannasch* és *Seidel*<sup>2</sup> szerint legsimábban történik a titrlálás 10–20% sósavtartalom mellett. Ilyen irányban végzett vizsgálataim (I. táblázat) azt bizonyítják, hogy igen tág sósavkoncentrációhatárok között (3–24%) lehet a *Győry*-féle titrlást végezni, tehát nem fenyeget az a veszély, hogy a desztillátum különböző sósavtartalma befolyásolná a titrlálás eredményét.

I. táblázat.

HCl%	2	3	8	17	20	24	31
$n/10$ $\text{KBrO}_3$ - oldat $\text{cm}^3$	18·5 ?	16·5	16·5	16·5	16·5	16·6	titrlálás befeje- zése bizony- talan

*Győry* a titrláshoz 0·1%-os metiloránzsoldatból 1–2 cseppet használ, más előírásokkal szemben én is ezt találtam a legmegfelelőbbnek. A titrlálás vége felé az oldat vörös színe gyengül, ami a titrlálás befejezésének pontos felismerését kissé megnehezíti, ha azonban úgy járunk el, hogy a  $\text{KBrO}_3$ -oldat utolsó cseppjeit lassan (pár másodperces időközben) engedjük az oldathoz, akkor a titrlálás befejezése, illetve az oldat elszíntelenedése igen élesen figyelhető meg. Ha a metiloránzs elszíntelenedése után az oldat sárga színű, akkor ez túltitrlálásnak a jele. A  $n/10$   $\text{KBrO}_3$ -oldatot *Győry* előírása szerint 100 C°-on állandó súlyig szárított  $\text{KBrO}_3$  (Kalium bromatum purissimum „Merck“) lemerésével (2·7837 g  $\text{KBrO}_3$  1 literre) készítettem s azt minden esetben pontosan tizednormálnak találtam.

### Roncsolás.

A szerves higanyos csávázószerek elroncsolásával *Bodnár*, *Róth* és *Tergina*<sup>3</sup> foglalkoztak behatóbban. Vizsgálataik szerint a *Wöber*-féle<sup>4</sup> eljárás (tömény kénsav és hidrogénperoxid) különösen alkalmas az organikus higanyos csávázó szerek elroncsolására. Ezzel az eljárással a legtöbb higanyos csávázószert gyorsan és egyszerűen roncsolható. A vizsgált csávázószerek között csak a „Tillantin“ nedves csávázószert bizonyult a *Wöber*-féle eljárással nehezebben elron-



csolhatóak, miértis szerzők ennek az elroncsolására a kénsav és salétromsav elegyével való roncsolást ajánlják.

Az arzénes növényvédelmi szerek roncsolhatóságát vizsgálva azt találtam, hogy a „Tillantin” csávázószerek (nedves és száraz) mellett a *Nosprasen*, *Nosprasis* és *Nosperit* permetező, illetve porzószerek a Wöber eljárásával szintén nehezen roncsolhatóak és ezekhez én is a kénsav-salétromsavas roncsolási eljárást találtam a legalkalmasabbnak, az alábbiakban részletesen ismertetett módon. A megvizsgált többi szerves arzénes növényvédelmiszer Wöber eljárásával szintén gyorsan és egyszerűen roncsolható. Újabban *Schulek* és *Villecz*<sup>5</sup> arzénes gyógyszerkészítmények elroncsolására ugyancsak a Wöber eljárását találták a legmegfelelőbbnek, amelyet az arzénes növényvédelmi szerek roncsolására olyan módon alkalmaztam, amint azt *Bodnár* és munkatársai a higanyos csávázószereknél használták. Megjegyzendő még, hogy a Wöber-féle roncsolás közvetlenül az  $\text{AsCl}_3$  ledesztillálására szolgáló lombikban végezhető. A Wöber-féle eljárással csak nehezen roncsolható arzénes növényvédelmi szerek roncsolása a kénsav-salétromsavas eljárással — felhasználva *Bang*<sup>6</sup>-nak ezen eljárásra vonatkozó megfigyeléseit — tapasztalataim alapján a legegyszerűbben és leggyorsabban a következő módon végezhető.

Az elroncsolandó arzénes növényvédelmi szerből annak arzéntartalma szerint visszaméréssel 0,2–3 g-ot mérünk bele egy 300 vagy 500 cm<sup>3</sup>-es Kjeldahl-lombikba. A lombikban levő anyagra annyi füstölő salétromsavat öntünk, hogy átnedvesedjék és a roncsolandó szer minősége és mennyisége szerint 5–25 cm<sup>3</sup>\* töm. kénsavat és 1–2 üvegyöngyöt, vagy 1–2 darab horzsakövet adunk hozzá. Ezután a lombikot kezdetben kis lánggal óvatosan melegítjük, majd fokozatosan növelve a lángot úgy folytatjuk a hevítést, hogy a keverék ne legyen erős forrásban. Ha a nitrózusgőzök fejlődése gyengül, a forró kénsavas oldatba cseppenként bocsátunk füstölő salétromsavat. A salétromsav adagolására igen célszerűnek bizonyult a *Bang* által használt kétszer meghajlított szárú csepegtető tölcser. A salétromsavnak ilyen módon való adagolása fontos, mert ha nagyobb részletekben adagoljuk a kénsavba, jóval több salétromsav használandó el az anyag teljes elroncsolásához; így pl. 5 g Uspulun-Universal 25 cm<sup>3</sup> töm. kénsav használata mellett fenti módon 15 cm<sup>3</sup> füstölő salétromsavval tökéletesen elroncsolódik, ha azonban a salétromsavat 10 cm<sup>3</sup>-enként adjuk hozzá, akkor 30–40 cm<sup>3</sup> is szükséges. Az anyag elroncsolása befejeződött, ha a  $\text{SO}_3$ -gőzök fejlődéséig hevített kénsavas oldat nem barnul meg újra; ekkor az oldatot még 5–10 percig tartjuk forrásban.

Ha roncsolás után az oldatban levő arzént desztillálással, illetve a desztillátumban a  $\text{KBrO}_3$  titrálással akarjuk meghatározni, igen fontos, hogy a kénsavas oldatban salétromsavnak legcsekélyebb nyomain se maradjanak vissza. Roncsolás után a salétromsav részben mint nitrozilkénsav marad vissza, amely a tömény kénsavas oldat főzésekor nem bomlik fel. A salétromsav legutolsó nyomainak elűzésére *Bang* a tömény kénsavas oldatot vízzel felhígítja és a vizet teljesen elforralja. *Engleson*<sup>7</sup> tömény (hidegen telített) ammoniumoxalatoldatot elegyít a kénsavhoz és az oldatot a kénsavgőzök megjelenéséig befőzi. Vizsgálataim szerint mindkét eljárás alkalmas a kénsavas roncsolási oldat salétromsavtól való mentesítéséhez. Az eljárások menete a következő: a roncsolási oldathoz addig adunk vizet, amíg nitrózusgőzök szabadulnak fel és a híg kénsavas oldatot a kénsavgőzök megjelenéséig erősen forraljuk. Tapasztalataim szerint a salétromsav legutolsó nyomain akkor távoznak el, ha ezt a műveletet hasonló mennyiségű vízzel megismételjük és végül az oldatot a kénsavgőzök megjelenése után még 5–10 percig forraljuk. A hidegen telített ammoniumoxalatoldatból 20–30 cm<sup>3</sup>-t öntünk a roncsolási oldathoz és a továbbiakban a fenti módon járunk el azzal a különbséggel,

\* Tájékoztatólag szolgálhat, hogy 0,5 g vagy kisebb anyag elroncsolásához 5 cm<sup>3</sup> töm. kénsav szükséges, 25 cm<sup>3</sup> kénsavval már 4–5 g nehezen roncsolódó szert is el lehet roncsolni.



hogy itt az eljárás megismétlése nem szükséges. Ha a roncsolási oldatnak nem az egész mennyiségét használjuk az arzén meghatározásához, célszerű a vízzel ismert térfogatra feltöltött oldat egy kis részletével  $\text{NO}_3$ -reakciót végezni, ha a reakció pozitív, akkor a salétromsav elűzésére szolgáló műveleteket megismétljük. Ha a roncsolási oldat egész mennyiségében határozzuk meg az arzént, akkor a salétromsav jelenlétét elárulja egyrészt az, hogy a kénsavas oldat sósavval és  $\text{FeSO}_4$ -tal történő desztillációjakor a desztillálandó oldat átmenetileg zöldes fekete színt mutat ( $\text{NO}_3$ -reakció), másrészt pedig, hogy a desztillátumhoz cseppentett metiloránsz elszíntelenedik (a desztillálásnál salétromsav jelenlétében  $\text{Cl}_2$  keletkezik). Ebben az esetben a roncsolást új anyaggal meg kell ismételni.

A sok szervetlen töltőanyagot (kaolin, kréta, stb.) tartalmazó növényvédelmi szereknél a roncsolási oldat felhígításakor nagy mennyiségű csapadék (gipsz, kovasav) válik ki és rakódik le a lombik aljára, amely a víz nyugodt elforralását (a salétromsav elűzését) nagyon megnehezíti. Ilyen esetekben egyszerűen úgy járunk el, hogy a csapadékot leszűrjük, jól kimossuk és a szűrlethől főzzük el a salétromsavat. A szabad ként is tartalmazó arzénes szereknél a roncsolásnál a kén részben oxidálódik, részben pedig visszamarad, eltávolítása azonban nem szükséges, mert sem a salétromsav elfűzésénél, sem pedig az arzén meghatározásánál nem hat zavarólag.

Az ismertetett roncsolási eljárás, akkor felel meg céljának, ha a roncsolás nem jár arzénveszteséggel. Az arzénes növényvédelmi szerek rendszeren tartalmaznak több-kevesebb klórt is és így adva van annak a lehetősége, hogy a roncsolásnál az illanó  $\text{AsCl}_3$  keletkezhesék. Gondolni lehet még arra is, hogy vajjon a higanyt tartalmazó arzénes szereknél, a higany nem segíti-e elő az arzén elillanását. Ezeknek a kérdéseknek a megvizsgálására pontosan ismert arzéntartalmu oldattal tisztán, konyhasó és szublimát hozzáadása után elvégeztem a roncsolást és a lombikban visszamaradt oldatokban — a később ismertetendő módon — határoztam meg az arzént.

Végeztem még olyan összehasonlító vizsgálatot is, hogy egy klor- és higanymentes organikus arzénes szerben (Trockenbeize „Höchst“) konyhasó és szublimát hozzáadásával történő roncsolás után is meghatároztam az arzént. A nyert eredményeket a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat.

Vizsgálati anyag	n/10 $\text{KBrO}_3$ -oldat $\text{cm}^3$
5 $\text{cm}^3$ $\text{As}_2\text{O}_3$ -oldat	11.1
5 $\text{cm}^3$ $\text{As}_2\text{O}_3$ -oldat + 1 g NaCl	11.1
5 $\text{cm}^3$ $\text{As}_2\text{O}_3$ -oldat + 0.5 g $\text{HgCl}_2$	11.1
Trockenbeize „Höchst“	6.05 (= 2.26 % As)
1.0051 g	
0.8747 g + 0.3 g $\text{HgCl}_2$ + 1 g NaCl	5.25 (= 2.25 % As)

A II. táblázat adatai azt bizonyítják, hogy a roncsolás klór vagy higany jelenlétében sem jár arzénveszteséggel.



### As<sup>III</sup> desztillálása.

Az AsCl<sub>3</sub> illékonyágát egymástól függetlenül *Schneider*<sup>8</sup> és *Fyfe*<sup>9</sup> használták fel legelőször az arzénnek más fémektől való elválasztására. Az AsCl<sub>3</sub> ledesztillálásánál az eredetileg tömény sósavas oldat sósavkoncentrációja a sósavgáz eltávolítása folytán lecsökken, aminek következtében az AsCl<sub>3</sub> részben hidrolizálódik és ezáltal elveszti illékonyágát. Ilyen módon egyszerű desztillálással az arzén nem hajtható át, hanem szükséges tömény sósav hozzáadásával a desztillálást többször megismételni, ami azután a desztillálást nagyon hosszadalmassá teszi. *Hufschmidt*<sup>10</sup> úgy igyekezett gyorsabban célt érni, hogy a desztillálást sósavgáz áramban végzi; a sósaváramban való desztillálás azonban nagyon körülményes. Legújában *Moser* és *Ehrlich*<sup>11</sup> az arzén ledesztillálásánál a következő módon járnak el: Az arzénvegyületet 50 cm<sup>3</sup> tömény sósavban oldják és a forró vízfürdőbe állított desztillálólombikba öntött sósavas oldaton élénk levegő áramot vezetnek keresztül. A desztillálás alatt 10 percenként 20—20 cm<sup>3</sup> tömény sósavat csepegtetnek a lombikba és ilyen módon 40—60 perc alatt az arzén teljesen átdestillálódik.

Az arzéntriklorid átdestillálását különböző anyagok (KB, methil-alkohol) hozzáadásával igyekeztek gyorsítani.

A bromkáliumot, *Rohmer*<sup>12</sup> alkalmazta legelőször az AsCl<sub>3</sub> átdestillálásának a gyorsítására. A bromkáliumnak ezt a hatását *Moser* és *Ehrlich*<sup>13</sup> is tapasztalták és úgy magyarázzák, hogy a bromkálium a „kiszáshoz” hasonló módon fejti ki a hatását. Ezek szerint minden olyan anyag, amely vízben jól és tömény sósavban rosszul oldódik, hasonló hatást kell hogy gyakoroljon az AsCl<sub>3</sub> átdestillálására; szerzők vizsgálatai tényleg igazolják is ezt a feltevést, mert báriumklorid, bárium-acetát, nátriumbórat, tejcukor, stb. szintén gyorsították az AsCl<sub>3</sub> átdestillálását és köztük leghatásosabbak voltak a bárium-sók.

Újában *Röhre*<sup>14</sup> foglalkozott behatóan azzal a kérdéssel, milyen anyagok hozzáadásával lehet az AsCl<sub>3</sub> átdestillálását gyorsítani. Ilyen gyorsító hatást gyakorolhatnak azok az anyagok, amelyek az AsCl<sub>3</sub> disszociációját és hidrolízis útján történő elbomlását visszaszorítani képesek. A disszociációt kloridok, a hidrolízist pedig vízelvonó anyagok (tömény savak) hozzáadásával lehet visszaszorítani. E célra csakis olyan kloridok, illetve savak jöhetnek tekintetbe, amelyek tömény sósavban is könnyen oldódnak. *Röhre* az találta, hogy a vizsgált savak és kloridok közül a kénsav\*, foszforsav, kalcium- és alumíniumklorid a leghatásosabbak, a cink-, kádmiom-, réz-, vas-, ammónium- és báriumklorid, brómkálium, ecetsav és glicerín alig, vagy egyáltalában nem hatottak gyorsítólag az AsCl<sub>3</sub> ledesztillálására.

Az AsCl<sub>3</sub> desztillálását gyorsító fenti anyagok közül a tömény kénsav érdekelt a legközelebből, miután a roncsolás befejeztével tömény kénsavas oldatban van jelen a meghatározandó arzén.

Az AsCl<sub>3</sub> ledesztillálásánál fontos szerepet játszik a desztillálendő sósavas arzénoldat víztartalma, minél kevesebb benne a víz, annál kevésbé hidrolizálódik az AsCl<sub>3</sub> és annál gyorsabban lehet az arzént ledesztillálni. Így tehát előnyös lehetne tömény kénsavas oldatból az arzént sósavval ledesztillálni, azonban a tömény kénsavas arzénoldat és tömény sósav oly hevesen reagálnak, hogy könnyen állhat elő arzénvesztés. Ezért szükségesnek mutatkozott a tömény kénsavas arzénoldatot a sósav hozzáadása előtt annyi vízzel felhígítani, hogy az oldat H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tartalma körülbelül 50% legyen. Ezek után vizsgálatot végeztem abban az irányban, hogy 50%-os kénsavas oldatból milyen módon lehet az arzént kvantitativ ledesztillálni. E célból 15—15 cm<sup>3</sup> ismert As<sup>III</sup> mennyiségeket tartalmazó 50%-os kénsavas oldatokhoz 50—50 cm<sup>3</sup> tömény sósavat

\* *Ducru* (C. r. 127, 227, 1898.) is azt találta, hogy tömény kénsav elősegíti az arzén desztillációját.



(1·19 fs.) adtam és vizsgáltam, hogy hány  $\text{cm}^3$  folyadékkal és mennyi idő alatt desztillálódik át az összes jelenlévő arzén; az eredményeket a III. táblázatban foglaltam össze.

### A desztilláló készülék leírása.

Desztilláló lombiknak  $250 \text{ cm}^3$ -es beköszörült gömblombikot használtam. Az átdestillált folyadék-mennyiség megállapítása céljából a lombikot  $5\text{--}10 \text{ cm}^3$ -enként kimértem, a térfogatokat a lombik oldalán üvegrótentával jelöltem meg. A lombik nyakához csiszolt függőlegesen felállított golyóshűtő alsó végére szürke\* gumidugót húztam, mely egy  $300 \text{ cm}^3$ -es, hideg vízbe állított *Fresenius-Volhard*-féle abszorpciós lombikba illett; utóbbiba az átdestilláló  $\text{AsCl}_3$  felfogására  $100 \text{ cm}^3$  vizet öntöttem. Külön kísérlettel győződtem meg arról, hogy az abszorpciós lombikból a desztillálás folyamán eltávozó sósavgáz nem visz-e magával arzént.

### III. táblázat.

$\text{As}^{\text{III}}$  desztillálása.

Desztillátum térfogata $\text{cm}^3$	Desztillálás idő- tartama perc	Lemért $\text{As}^{\text{III}}$ -mennyiségek mg				
		10·68	30·73	61·47	82·70	122·94
		Átdestillált $\text{As}^{\text{III}}$ -mennyiségek mg				
10	12	9·75 (91·29%)	28·48 (92·67%)	57·34 (93·28%)	76·10 (92·01%)	115·46 (93·93%)
15	18	10·68 (100%)	30·54 (99·38%)	60·90 (99·10%)	81·52 (98·57%)	121·44 (98·78%)
25	28	10·68 (100%)	30·54 (99·38%)	60·90 (99·10%)	81·71 (98·80%)	121·80 (99·07%)

A III. táblázat adataiból az tűnik ki, hogy az adott körülmények mellett ( $15 \text{ cm}^3$  50%-os  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 50 \text{ cm}^3$  töm.  $\text{HCl}$ )  $10 \text{ mg}$  körüli arzénmennyiség már  $15 \text{ cm}^3$  ledesztillálásával átmegegy, nagyobb arzénmennyiségeknél azonban  $25 \text{ cm}^3$  folyadék ledesztillálása sem elegendő. Az arzén átdestillálása akkor sem volt teljes, ha több folyadékot desztilláltam le és ha fokoztam a tömény sósav mennyiségét. Több folyadék ledesztillálása már azért sem célszerű, mert a desztillálás idejének növelése a meghatározás menetét lassítaná. Kísérleteket végeztem arra vonatkozólag is, hogy brómkáli hozzáadása milyen hatást gyakorol az arzén átdestillálására. E célból a III. táblázatban közölt kísérleteket  $1\text{--}1 \text{ g}$   $\text{KBr}$  hozzáadásával megismételtem és ugyanekkor

\* Vörös gumidugót nem célszerű használni, mert sósav hatására  $\text{H}_2\text{S}$  keletkezhetik és ez a titrálásnál hibaforrásnak lehet okozója. Szürke gumidugónál egy esetben sem tapasztaltam  $\text{H}_2\text{S}$  keletkezését.



vizsgáltam azt is, hogyha a vizsgálati oldat (50%-os kénsav) nem 15 cm<sup>3</sup> hanem több (50 cm<sup>3</sup>), mennyivel desztillálható át az arzén, a ‰ számok kiszámításánál a lemért és átdesztillált arzénmennyiségek között 0.2 mg-nál (0.05 cm<sup>3</sup> n/10 KBrO<sub>3</sub>-oldat = 0.187 mg As) kisebb különbséget nem vettem számításba. Ezeknek a vizsgálatoknak az adatait a IV. táblázat tartalmazza.

## IV. táblázat.

As<sup>III</sup> desztillálása KBr hozzáadásával.

Vizsgálati oldat (= 50%-os H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) cm <sup>3</sup>	Desztillátum térfogata cm <sup>3</sup>	Desztillálás idő- tartama perc	Lemért As <sup>III</sup> -mennyiségek mg				
			10.68	30.73	61.47	82.70	122.94
			Átdesztillált As <sup>III</sup> -mennyiségek mg				
	10	12	9.80 (91.80%)	—	57.52 (93.57%)	—	115.83 (94.21%)
15	15	18	10.68 (100%)	—	61.45 (100%)	—	122.74 (99.83%)
	25	28	10.68 (100%)	30.73 (100%)	61.45 (100%)	82.65 (100%)	122.92 (100%)
50	25	28	10.68 (100%)	30.72 (100%)	61.45 (100%)	82.59 (100%)	122.74 (99.82%)

A IV. táblázatban közölt eredmények amellet szólnak, hogy brómkáli alkalmazásával el lehet érni az 50%-os kénsavas oldatban levő arzén teljes átdesztillálását, ha 25 cm<sup>3</sup>-t desztillálunk le, tekintet nélkül arra, hogy a vizsgálati oldat (= 50%-os H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 15 vagy 50 cm<sup>3</sup> volt. A 15 cm<sup>3</sup> vizsgálati oldat esetében már 15 cm<sup>3</sup>-rel is ledesztillálódott az összes arzén, a biztonság kedvéért azonban itt is célszerű 25 cm<sup>3</sup>-t desztillálni. Végeredményben tehát 15—50 cm<sup>3</sup> 50%-os kénsavas oldatban levő As<sup>III</sup> teljesen átdesztillálható, ha 50 cm<sup>3</sup> tömény sósav és 1 g brómkáli hozzáadásával 25 cm<sup>3</sup>-t desztillálunk le belőle, ami legfeljebb félórát vesz igénybe.

(Folytatjuk.)

## Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminósavakon és azok aldehidekkel képezett vegyületein.

Hanák Mária-tól.

I. A fehérje oldatok ultraibolya spektruma igen jelentékeny változásokkal reagál aránylag kevésbé energikus kémiai behatásokra is. Ennek folytán lehetővé válik, hogy spektrál-fotometriai úton a nativ fehérjéken olyan kémiai reakciókat kísérhessük figyelemmel, melyek a fehérje molekula szétrombolása, hidrolizise nélkül hajthatók végre s amelyek egyébként tiszta kémiai módszerekkel alig volnának követhetők és értelmezhetők. Ilyenek: a biuret-reakció, a gyenge



savak és lúgok, valamint a formaldehid hatása a fehérjékre. Vizsgálataim tárgyául ez utóbbit kívántam volna kitűzni. Ugyanis a formaldehid hatására a fehérjék —  $\text{NH}_2$  csoportjai víz kilépése mellett —  $\text{N} = \text{CH}_2$  csoportokká alakulnak át. Ennek a kromofor-csoportnak a keletkezésétől, amint az közismert, az abszorpciós-spektrum lényeges megváltozása várható. Az abszorpciós-spektrum változásainak tanulmányozása pedig a fehérje szerkezetére nézve fontos adatok megismerését teheti lehetővé. Azonban, hogy ennek a problémának a megoldásához hozzákezdhessünk és a fehérjéken észlelt változásokat kellően értelmezhessük, előbb a fehérjéket alkotó aminosavakon kellett tapasztalatokat szerezni. Tulajdonképeni feladatomból tehát azoknak az előmunkálatoknak az elvégzése volt, melyek a fehérjék formaldehidreakciójának közelebbi tanulmányozásához elengedhetetlenül szükségesek.

E cél érdekében a fehérjékben előforduló aminosavak abszorpciós-spektrumát vizsgáltam meg, neutrális, savanyú és lúgos közegben, továbbá azt, hogy ilyen közegben milyen változásokat idéz elő azokon a formaldehid, vagy más aldehidek, illetőleg ketonok.

II. Aminosavak, albuminek és proteinek ultraibolya abszorpciós spektrumát kvalitatíve először *Dhéré*<sup>1</sup> vizsgálta 1909-ben. Megállapította, hogy a proteinek abszorpciós spektrumának főként a benne levő tirozin és triptofán az előidézője. 1916-ban *Kober* és *Eberlein*<sup>2</sup> alkalmazta a spektrográfiai módszert és csak a tirozinnál és fenilalaninnél talált szelektív-abszorpciót, egyebekben pedig általános abszorpciót<sup>3</sup> a szélső ultraibolyában. Ugyanerre az eredményre jut *F. W. Ward*<sup>4</sup> is. *L. Marchlewski* és *A. Nowotnowna*<sup>5</sup> szelektív abszorpciót észlelt a tirozin, triptofán, fenil-alanin, cisztin és keratóz esetében, mely utóbbinak abszorpciója megegyezik az öt felépítő aminosavak abszorpciójának összegével. *Stenström* és *Reinhard*<sup>6</sup> a vérszérum és egyes aminosavak abszorpciós spektrumát, *Ley* és *Zschacke*<sup>7</sup> az alifás aminosavak abszorpciós spektrumát, *Ley* és *Hünecke*<sup>8</sup> pedig az oldószernek az aminosavak abszorpciójára gyakorolt befolyását tette tanulmány tárgyává. *Abderhalden* és *Haas*<sup>9</sup> vizsgálatai szerint a polipeptidek abszorpciója alig különbözik az aminosavakétól és a molekula nagysága nincs befolyással az abszorpcióra. *Abderhalden* és *Rossner*<sup>10</sup> összehasonlító spektrográfiai vizsgálatnak vetett alá különböző tejből készült kazeint és azt találta, hogy a különféle kazeinek abszorpciós görbéi nem mutatnak lényeges eltérést. *Yuji-Shibata* és *Tei-ichi-Asahina*<sup>11</sup> szerint csak azok az aminosavak mutatnak szelektív abszorpciót, melyek fenil-, vagy oxifenil-

<sup>1</sup> *Dhéré*: Recherches spectrographiques etc. (1909 Fribourg.)

<sup>2</sup> Chem. Zentralblatt 1916, I. 15.

<sup>3</sup> A nem szelektív abszorpciót nevezem „általános abszorpciónak“, amely a német „Endabsorption“ fogalmát kívánja kifejezni.

<sup>4</sup> Biochem. Journ. 17, 898 (1923).

<sup>5</sup> Bull. Int. Acad. Polon. Scie. L. Serie A 154, (1925).

<sup>6</sup> Journ. Biol. Chem. 66, 819, (1925.)

<sup>7</sup> Ber. D. Chem. Ges. 57, 1700 (1924).

<sup>8</sup> Ber. D. Chem. Ges. 59, 510 (1926).

<sup>9</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 160, 256 (1926). 164, 1, (1927). 166. 78, (1927)

<sup>10</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 168, 171, (1927).

<sup>11</sup> Bull. Chem. Soc. Japan 2, 324, (1927).



csoporthoz tartalmazzák. Kivéve a fenil-alanin-anhidridet, amely általános abszorpciót mutat. Fenil-alanin 0.01 mólos oldatában két abszorpciós maximumot észlelt. *Marchlewski* és *Wierzuchowska*<sup>1</sup> tojásalbumin és glolulin, szérumbalbumin és globulin stb. abszorpciós spektrumát vizsgálta meg. A legújabb ez irányú kísérleteket pedig 1929-ben *F. C. Smith*<sup>2</sup> végezte. A fenil-alaninnál egy, a tirozinnál három és a triptofánnál két abszorpciós maximumot észlelt. A szérumbalbumin és globulin esetében is szelektív adszorpciót talált, de csak egy maximummal.

Amint a fenti adatok mutatják, az aminosavak ultraibolya abszorpciós-spektrumát már több szerző vizsgálta. De mivel az egyes szerzők mérési adatai 20–80%-os különbségeket mutatnak, szükségessé vált ezeknek a vizsgálatoknak a megismétlése. Az egyes szerzők mérési eredményeinél mutatkozó eltérések okát egyrészt az általuk alkalmazott mérési berendezések hibahatárának különbözősége, másrészt az általuk használt vizsgálati anyagok különböző fokú tisztasága adja meg. Az aminosavak és fehérjék aldehid-származékainak abszorpciós spektrumával tudtommal eddigelé egy szerző sem foglalkozott.

III. Vizsgálataimhoz *Judd Lewis*-féle szektor fotométerrel kombinált *Hilger*-féle  $E_3$  típusú kvarc-spektrográft használtam, melyhez fényforrásul egy kb 3 mm-es szikraközzel bíró wolfrám-acél elektród-párt alkalmaztam. A készülék objektívjének résszélességét a lehető legkeskenyebbnek választottam. Az oldatok befogadására 1, 2 és 4 cm-eses küveták szolgáltak. A felvételekhez az ultraibolya-fény iránt érzékeny „Wellington anti-screen” lemezeket használtam.

A vizsgálataimhoz szükséges alifás aminosavakat és a különböző aldehid- és keton-cukrokat a *Schering-Kahlbaum*, a triptofánt, cisz-tint és prolint a *Theodor Schuchard* cég szállította. A kazeint és a hisztidin-hidrokloridot az úpesti *Chinoi*n vegyészeti gyár állította elő. Ezeknek a preparátumoknak a tisztaságát olvadáspont meghatározással és mikro-Kjeldahl módszerrel való nitrogén meghatározással ellenőriztem. Vegytiszta tirozint és sósavas glutaminsavat *Dr. Zemplén Géza* műegyetemi ny. r. tanár úr volt szíves az intézet rendelkezésére bocsájtani, amiért neki ezúton is köszönetemet fejezem ki. A fenil-alanint az *Emil Fischer* által kidolgozott szintetikus módszer szerint nyertem. A formaldehidet trioximetilénből a következőképpen állítottam elő: Gömbölyű fenekű lombikban, melyre visszafolyós hűtőt alkalmaztam, 400–460 gr *Merck*-féle trioxi-metilént egy liter desztillált vízzel elkeverve 3–4 órán át forraltam. Kihűlés után az oldatot megsűrtem és az így nyert kristálytiszta 30–35%-os formaldehid-oldat koncentrációját *Romijn* jodometrikus módszerével meghatároztam. Az ovalbumint tojásfehérjéből, ammonium-szulfáttal való ismételt leválasztással, állítottam elő. A dialízis befejezése után az oldat koncentrációját mikro-Kjeldahl módszer szerint határoztam meg.

IV. Az alifás aminosavak ultraibolya abszorpciójára vonatkozó eredményeimet az 1–5. táblázatok tüntetik fel. Tekintettel arra, hogy az alifás aminosavak többé-kevésbé egyezően viselkednek, közülük csak egynek, a leucinnek, az adatait tüntettem fel grafikusán az első

<sup>1</sup> Bull. Int. Acad. Polon. Scie. L. Serie A 471 (1928).

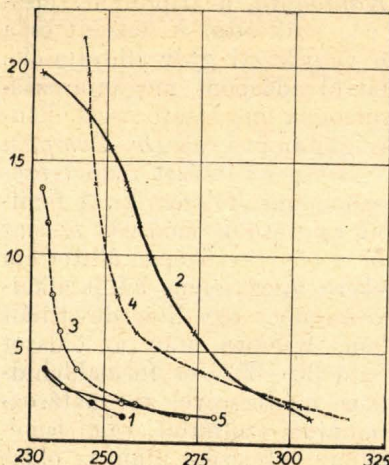
<sup>2</sup> Proc. Roy. Soc. 198, B Vol 104, (1929).



ábrán. Általában az aminosavakra vonatkozó táblázataim első oszlopában a molekuláris extinkció-koefficiensek ( $\epsilon$ ), a továbbiakban pedig a hozzájuk tartozó hullámhosszak szerepelnek  $m\mu$ -ban kifejezve. Az ábrákon az abszcissa-tengely mentén a  $m\mu$ -ban kifejezett hullámhosszak, az ordinátán pedig a molekuláris extinkció-koefficienseket tüntettem fel.

A fent jelzett táblázatokból és ábrából látható, hogy az általam vizsgált alifás aminosavak, a régebbi kutatók vizsgálataival megegyezően, nem mutatnak szelektív abszorpciót, hanem ú. n. általános abszorpciót a szélső ultraibolyában.

A leucinra vonatkozó tapasztalatok a következőkben foglalhatók egybe: Tiszta vizes oldatban (a 3. táblázatban az 1. sz. oldat, az első ábrán az 1-el jelzett görbe) a leucin abszorpciója igen kis mérvű s az abszorpciós görbe legnagyobb része az általam már nem vizsgált, kis hullámhosszakra esik. A formaldehid hatására a molekulában keletkező —  $N = CH_2$  kromofor csoport az abszorpciós görbének a nagyobb hullámhosszak felé való eltolódását és a molekuláris extinkció-koefficiens megnövekedését idézi elő (3. táblázat 2. sz. oldat, az első ábrán a 2. sz. görbe). A leucinnek szőlőcukorral képezett kondenzációs terméke az abszorpciós görbének csak elenyésző csekély megváltozását hozza létre. (Lásd a 3. táblázat 5. sz. oldatát és az első ábra 5. sz. görbéjét.) Ha a szőlőcukor helyett keton-cukrokat, gyümölcscukrot vagy maltózt használtam, azt tapasztaltam, hogy az extinkció csökkent s az abszorpciós görbe a rövidebb hullámhosszak felé tolódott el, ami által a görbe legnagyobb része olyan spektrális területre került, ahol már az általam használt spektrográffal mérni nem tudtam. Ezért az idevonatkozó adatokat sem táblázatban, sem grafikusán nem tüntettem fel.



1. ábra.

A sóképződés (nátrium-hidroxid hatása) a molekuláris extinkciókoefficiens növekedésében és a görbe kis mértékű eltolódásában jelentkezett, a nagyobb hullámhosszak felé (3. táblázat 3. sz. oldat, első ábra 3. sz. görbe). A formaldehid leucinra lúgos közegben is gyakorol hatást, amint a 3. táblázat 4. sz. oldata és az első ábra 4. jelzésű görbéje mutatja. Az abszorpciós görbe eltolódásának iránya megegyezik a neutrális közegben történt elmozdulás irányával, de valamivel kisebb mértékű. *Walther Löbnek* preparatív úton lúgos közegben nem

sikerült izolálnia az alifás aminosavak metilén-származékait.<sup>1</sup> A fenti adatok szerint azonban fel kell tételeznünk ilyen származékok képződését lúgos közegben is.

<sup>1</sup> Biochem. Zeitschr. 51, 116 (1913).



1. Táblázat.

Glükokoll-oldatok molekuláris extinkció-koefficiensei ( $\epsilon$ ) különböző hullámhosszaknál.

$\epsilon$	1	2	3	4	5	
0·267	—	—	—	—	240·0	1. sz. oldat: Glükokollra 0·1 mólos, $d = 2$ cm.
0·495	—	—	—	—	234·8	
0·715	237·8	289·0	—	—	—	2. sz. oldat: Glükokollra 0·1 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 20%-os, $d = 2$ cm.
0·741	—	—	—	—	233·0	
1·070	234·0	—	246·0	—	—	3. sz. oldat: Glükokollra 0·2 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·3 norm, $d = 1$ cm.
1·490	—	270·0	241·0	255·0	—	
1·980	—	—	238·5	249·5	—	
2·475	—	259·0	236·0	246·5	—	4. sz. oldat: Glükokollra 0·2 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·3 norm, $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 12·5%-os, $d = 1$ cm.
2·965	—	—	—	244·5	—	
3·450	—	246·0	—	244·0	—	5. sz. oldat: Glükokollra 0·2 mólos, szőlőcukorra 0·7 mólos, $d = 4$ cm.
3·940	—	—	—	243·7	—	
4·420	—	—	—	242·5	—	
4·900	—	—	—	242·0	—	
5·370	—	—	—	241·5	—	
5·820	—	—	—	240·5	—	

2. Táblázat.

Alanin-oldatok molekuláris extinkció-koefficiensei ( $\epsilon$ ) különböző hullámhosszaknál.

$\epsilon$	1	2	3	4	5	
0·064	288·0	324·5	—	—	—	1. sz. oldat: Alaninra 0·5 mólos, $d = 2$ cm.
0·143	256·0	306·7	—	—	—	
0·214	246·5	294·5	261·5	276·0	246·0	2. sz. oldat: Alaninra 0·5 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 20%-os, $d = 2$ és 1 cm.
0·297	242·0	286·0	—	—	—	
0·396	240·0	279·0	248·5	268·8	239·5	
0·495	—	270·0	246·0	—	—	3. sz. oldat: Alaninra 0·5 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·6 norm, $d = 2$ cm.
0·593	237·5	269·0	244·5	266·0	238·5	
0·690	—	—	243·3	264·5	—	
0·788	235·7	268·5	242·8	262·8	234·5	4. sz. oldat: Alaninra 0·5 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·6 norm $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 12·5%-os, $d = 2$ és 1 cm.
0·980	234·7	264·0	241·8	260·8	—	
1·165	—	—	241·2	259·0	233·8	
1·350	—	—	240·5	257·8	—	5. sz. oldat: Alaninra 0·5 mólos, szőlőcukorra 0·7 mólos, $d = 2$ cm.
1·580	—	247·2	—	257·0	—	
1·768	—	244·5	—	—	—	
1·980	—	242·2	—	255·0	—	
2·370	—	—	—	253·2	—	
2·760	—	—	—	252·8	—	
3·152	—	—	—	252·0	—	
3·920	—	—	—	250·7	—	



## 3. Táblázat.

(Az első ábrához tartozó számadatok.)

Leucin-oldatok molekuláris extinkció-koefficiensei ( $\epsilon$ ) különböző hullámhosszaknál.

$\epsilon$	1	2	3	4	5	
1.43	255.0	305.5	271.7	315.4	279.7	1. sz. oldat: Leucinra 0.05 mólos, $d = 2$ cm.
2.14	247.0	299.5	258.3	302.5	254.8	
2.98	—	—	—	—	238.5	2. sz. oldat: Leucinra 0.05 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 17.5%, $d = 2$ és 1 cm.
3.96	234.0	283.0	242.7	277.1	234.0	
5.93	—	273.7	238.2	258.3	—	
7.88	—	266.7	236.0	253.3	—	3. sz. oldat: Leucinra 0.05 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0.1 norm, $d = 2$ és 1 cm.
9.90	—	261.7	234.5	250.5	—	
11.65	—	258.6	—	—	—	
13.50	—	255.8	232.8	—	—	4. sz. oldat: Leucinra 0.05 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0.1 norm, $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 14%, $d = 2$ és 1 cm.
13.80	—	255.0	—	247.0	—	
15.76	—	251.0	—	—	—	
17.69	—	244.5	—	244.9	—	5. sz. oldat: Leucinra 0.05 mólos, szőlőcukorra 1 mólos, $d = 2$ cm.
19.60	—	232.5	—	—	—	
21.50	—	—	—	243.7	—	

(Folytatjuk.)

## A Kir. Magy. Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1930. évi április hó 29-én tartott 242. ülése.

Az ülést *Zemplén Géza* elnök nyitotta meg, bejelentette, hogy a május havi ülés helyett az óbudai gázgyárat fogjuk megtekinteni, ahol *Szigeth Gábor* igazgató úr tart előadást, majd felkérte *Braun Géza* tagtársat a „Polyoxy-vegyületek előállításá telítetlen vegyületek oxidálása útján” című előadás megtartására.

Utána *Lengyel Béla* tartotta meg az „Új módszer két fázis határpotenciáljának mérése” című előadását. *Andauer Mária* és *Gróh Gyula* kértek az előadótól néhány felvilágosítást az új eljárásra vonatkozólag.

Több tárgy nem lévén elnök az ülést bezárta.



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHEITZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2-81.

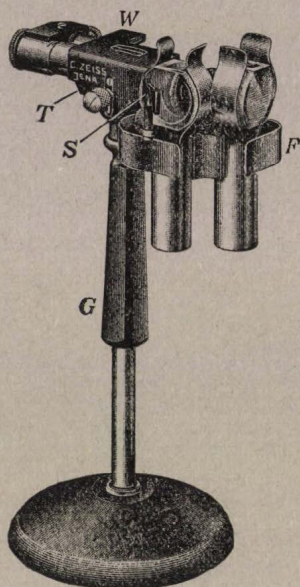


VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!



CARL ZEISS  
JENA

# ZEISS



## KÉZI SPEKTROSKOP

állványra helyezve

kémcsőveg- és küvettatartóval, összehasonlítható-prizmával, hullámhossz-skálával vagy anélkül, fizikai, kémiai és élettani laboratóriumok, valamint főiskolai gyakorlatok céljaira.

TÁVCSÖVES SPEKTROSKOPOK  
RÁCSOS SPEKTROSKOPOK  
PRIZMÁS SPEKTROSKOPOK  
SPEKTROGRAPHOK  
OPTIKAI MÉRŐMŰSZEREK



Katalógussal, árajánlattal kívánatra  
díjmentesen szolgál:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselte:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, VI.**

**Andrássy-út 28. fszt.**

**Telefon: Aut. 186—17.**

CARL ZEISS  
JENA



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. JÚNIUS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## TARTALOM.

<i>Lengyel Béla:</i> Új módszer két fázis határpotenciáljának mérésére . . .	89
<i>Páskuj József:</i> Az arzén térfogatos meghatározása . . . . .	95
<i>Handk Mária:</i> Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	102
Jelentés a szakosztály 243. üléséről. — Sajtóhiba . . . . .	104

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefeleenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chémia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendezés tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## Új módszer két fázis határpotenciáljának mérésére.

Lengyel Bélától.

1. A határpotenciálok áttekintése. 2. A szilárd, dielektrikus fázisok és elektrolytoldatok közötti határpotenciál természete, eddigi kísérleti módszerek. 3. Az új módszer leírása. 4. A módszer előnyei, érzékenysége, hibaforrások. 5. A mérések menete. 6. A módszer kísérleti ellenőrzése. 7. Kvarcüveg és elektrolytoldatok közötti határpotenciál (előzetes közlés).

1. Ismeretes, hogy egymással érintkező két fázis között általában mindig mutatkozik elektromos potenciálkülönbség, amelynek kialakulása végső elemzésben az egyes atomok, illetve atomcsoportok különböző mértékű elektronaffinitására vezethető vissza. Hogy az egyes molekulákon belül az elektromos töltéselosztás korántsem szimmetrikus, azt poláris molekulák (elektrolitek) esetében a disszociáció jelenségei igazolják; az olyan anyagok pedig, amelyeken elektrolytes disszociáció nem mutatható ki, a legtöbb esetben tapasztalt dipolmomentumok révén engednek az asszimmetrikus töltéselosztásra következtetni.

Az ellentétes előjelű elektromosságok tehát molekuláris dimenziókban nem egyenlítődnek ki teljesen. Ugyanez következik be két makroszkopikus fázis érintkezése esetén, amikor a fennmaradó töltések elektromos kettős réteg formájában a határfelület mentén helyezkednek el, ami a fázisok közötti potenciálkülönbség kialakulására vezet.

E „határpotenciálok” kissé behatóbb vizsgálata megengedi, hogy őket két, egymástól többé-kevésbé élesen elkülöníthető csoportba osztályozzuk. Az első, jelentékenyebb csoportba az ú. n. „eloszlási” potenciálok kerülnek, amelyek akkor állanak elő, ha két egymással termodinamikai egyensúlyban álló fázis oldott elektrolytet tartalmaz; mivel *Nernst* szerint az ioneloszlásioefficiensek általában különbözők, egyik ionra nézve sem fog beállani az eloszlási egyensúly, hanem a határfelületen potenciálugrás fog keletkezni, amely az ionok ozmotikus átviteli munkáját éppen kompenzálja. Ide tartoznak a fém és vákum, valamint a fém és elektrolytoldat közötti potenciálkülönbségek, mint az eloszlási potenciálok speciális esetei, továbbá a fiziológiai folyamatokra rendkívül fontos folyadék-folyadék fázispotenciálok.

A másik csoportba az „adszorpciós” potenciálok sorozhatjuk, melyek a határfelületen egyenlőtlenül történő ionadszorpció következtében keletkeznek és az előbbiekhöz képest alárendelt szerepet játszanak.



Mivel az eloszlási potenciálok mindig termodinamikai egyensúlyokhoz vannak kötve, értékük szabatos meghatározása céljából szükséges, hogy az egyensúly beállása lehetséges legyen, ami csak akkor várható, ha az eloszló ionok szabad mozgása nincs túlságosan korlátozva. Ellenkező esetben az egyensúly beállását csak közvetlenül a határretegben várhatjuk; a kérdés termodinamikai kezelése ilyenkor nehézségekbe ütközik és inkább csak a határfelületben végbemenő jelenségek vizsgálatáról lehet szó.

Az ionok mozgási szabadsága nyilván a fázis elektromos vezetőképeségével függ össze. Az eloszlási potenciál tehát akadálytalanul fog kialakulni a folyékony fázisok határfelületén, mert ezek vezetőképesége legtöbbször elegendő.<sup>1</sup> Ha azonban valamelyik fázis szilárd és nem fémes, akkor ebben — a rendszerint csekély vezetőképeség következtében — az egyensúly beállása akadályozva lehet és minél inkább csökken a vezetőképeség (a szilárd elektrolytek nagy része, szilárd dielektrikumok), annál nagyobb mértékben zsugorodik össze az eloszlási potenciál csupán a határfelületben lejátszódó adszorpciós jelissé.

Ami a határpotenciálok kísérleti meghatározását illeti, ez semmi nehézséggel sem jár mindaddig, amíg a fázisok kellő vezetőképeséggel rendelkeznek. Ilyenkor ugyanis a fázisokból galvánelembelinációkat állítunk elő, melyeknek EME-jét kompenzációs, vagy elektrometrikus eljárásokkal meghatározhatjuk és így a határpotenciálok relatív értékét megállapíthatjuk. Ez az eljárás azonban nem fémes szilárd fázisok esetén nem követhető, mert ezek óriási belső ellenállása még az elektrometrikus mérést is lehetetlenné teszi. Ez az oka, hogy a szilárd elektrolytek, illetve dielektrikumok és vizes elektrolytoldatok közötti potenciálkülönbség rendszeres kísérleti átkutatása — kevés kivételtől eltekintve — eddig még nem sikerült. A következőkben ezzel az esettel kívánok kissé részletesebben foglalkozni.

2. A szilárd fázis-vizes elektrolytoldat közötti határpotenciál akkor kezelhető legegyszerűbben, ha valamely szilárd elektrolytról és ennek telített vizes oldatáról van szó. *Haber*<sup>2</sup> mutatta ki első ízben, hogy ez esetben a határpotenciálra a *Nernst* féle elektródfunkció érvényes, vagyis a szilárd fázis, mint változott oldástenziójú fémelektród viselkedik. Ugyanis az

$$\frac{M}{a} / \frac{MS_{szil.}}{b} / \frac{MS_{tel. old.}}{c} / M$$

lánc elektromotoros erejének termodinamikai okokból 0-nak kell lennie. (M valamely fémet, MS az illető fém egy nehezen oldható sóját jelenti.) Ez az EME azonban az  $a, b, c$ -vel jelzett egyespotenciálugrásokból tevődik össze, tehát  $E = a + b + c = 0$ . Az egyespotenciálok közül  $a$  izoterm konstans; értéke a *Nernst* féle ozmotikus elmélet szerint

$$a = \frac{RT}{F} \ln \frac{C'}{c'}$$

<sup>1</sup> A dielektrikumként viselkedő organikus folyadékok (benzol, alkohol stb.) is rendszerint képesek annyi nedvességet fölvenni (H és OH ionok), hogy az eloszlási potenciál kiképződése lehetségessé válik.

<sup>2</sup> *Haber*, Ann. Phys. 26. 947, 1908.



$c$  pedig izoterm variábilis, értéke

$$c = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{C}$$

Ebből következik, hogy

$$b = -a - c = -\frac{RT}{F} \ln c + \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{C'} c' = -\frac{RT}{F} \ln c + \text{konst} \dots (1)$$

Az egyenletekben  $c$  és  $C$  jelenti az ionkoncentrációt, illetve oldástenziót a vízfázisban,  $c'$  és  $C'$  ugyanazt a szilárd fázisban. A  $b$  potenciálkülönbség tehát a koncentrációval éppúgy változik, mint ahogy azt a *Nernst* féle egyenlet megköveteli; az MS „elektród” oldástenzióját a

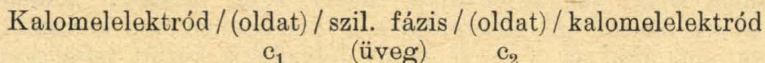
$$\frac{C}{C'} c'$$

kifejezés adja.

Ha a szilárd fázis kevésbé jól definiált szerkezetű, akkor bizonyos feltevések bevezetése válik szükségessé. Így például az üvegfelületek elektromotoros tevékenységére vonatkozólag *Haber* és *Klemensiewicz*<sup>3</sup> állítottak fel elméletet. Felfogásuk szerint az üveg semleges szigetelő, amely a benne oldott víz révén válik vezetővé és ilyen módon szilárd vízfázisnak tekinthető. Ez esetben az üvegnek vizes oldatokkal szemben mint reverzibilis hidrogénelektroddnak kellene viselkednie. Bizonyos megszorító megfontolások következtében nem mindig várható a teljes elektródfunkció, azonban a savanyú-lugos átmenetnek megfelelő koncentráció-potenciálgörbe a tipikus bilogaritmikus alakot mutatja, úgy hogy az „üvegelektród” potenciometrikus titrálásokra alkalmasnak látszik.

Más módon értelmezi az üveg elektródfunkcióját *Horovitz* és iskolája<sup>4</sup>, akik az üveg elektromotoros tevékenységét inkább felületi jelenségnek tekintik. Szerintük az üveg közönséges szilárd elektrolyt, amelynek kationjai<sup>5</sup> maguk is fejthetnek ki elektromotoros hatást. A felületen lévő ionok adott körülmények között a vizes fázis idegen ionjaival cserélődhetnek ki és az idegen ionokkal megrakott üvegfelület a továbbiakban ezen ion elektródfunkcióját fogja mutatni. A H elektródfunkció az a speciális eset volna, mikor az üveg saját ionjai a felületben H ionokkal cserélődnének ki.

Mindezen megállapítások nagyszámú, különösen üvegen végzett kísérleti adatok eredményei. A kísérleti metodika valamennyi szerzőnél lényegileg egyezik és abban áll, hogy a következő típusu lánc:



EME-jét, illetve annak a  $c_2$  változásával való változását határozzák meg elektrometrikus úton. A vizsgálandó üvegből igen vékonyfalú

<sup>3</sup> *Haber* és *Klemensiewicz*, Z. phys. Chem. 67, 385. 1909.

<sup>4</sup> *Horovitz*, Z. Phys. 15, 369, 1923. Ber. Wien, 134, 335, 1925. *Horovitz* és *Zimmermann*, Ber. Wien, 134, 355. 1925. *Schiller*, Ann. Phys. 74, 105, 1924.

<sup>5</sup> Az üveg unipoláris vezető. V. ö. *Warburg*, Wied. Ann. 21, 622. 1884.



gömböt fújnak, beleöntik a  $c_1$  koncentrációjú oldatot, melyet az egyik elektród révén egy elektrométerrel kötnek össze; a gömböt a  $c_2$  oldatot tartalmazó edénybe állítják, melyet a másik elektródon keresztül földelnek. Az elektrométer feltöltődése adja az EME-t. Ezután a külső oldat koncentrációját megváltoztatják és újra mérik az EME-t. A változás nyilván a külső üvegfelület/külső oldat potenciálváltozásnak felel meg.

Ilyenfajta kísérletekkel sikerült *Haber*-nek az (1) egyenletet igazolni, mert a használt szilárd elektrolyt ( $\text{AgCl}$ ) aránylag nagy vezetőképesége a mérést még lehetővé tette.<sup>6</sup> Az üvegre vonatkozó adatok között sok az ellentmondás, mert míg *Haber* és *Klemensiewicz* valamint még többen nagyjából a teljes  $H$  funkciót kapták, addig *Horovitz* és több más szerző, akik egész sereg üvegfajtát végigmértek, csak igen ritkán jutnak a teoretikus értékhez. Másrészt *Horovitz* teljes határozottsággal többféle elektródfunkciót tudott az üvegen megállapítani, ami az ő felfogása mellett bizonyít.

Hogy a *Horovitz* által posztulált ionkicszerelődést miféle erők irányítják, azt az üveg rosszul definiált szerkezete miatt számításba venni lehetetlen. A kérdés tisztázása céljából minél nagyobb számú, ismert szerkezetű kristályokra vonatkozó adatra volna szükség, ilyen adatok azonban — az említetteken kívül — az irodalomból hiányoznak, mert a — rendszerint nagy ellenállású — kristályokon való mérés kivételére az eddig használt metodika alkalmatlan. *Horovitz* ugyan próbálkozott kristályok mérésével oly módon, hogy üvegcsőre ragasztott vékony kristálylemezrel akarta a  $c_1$  és  $c_2$  oldatot elválasztani, azonban törekvését nem koronázta siker, mert nem bizonyult lehetségesnek elég vékony, repedésmentes lemezeket előállítani.<sup>7</sup> A következőkben egy olyan módszerről lesz szó, amely a dielektrikusan viselkedő szilárd fázisok és elektrolytoldatok közötti határpotenciál mérését lehetővé teszi.

3. Ha egy szilárd és egy folyékony fázisból álló, elektromosan szigetelt rendszer két fázisa között jól definiált a potenciálkülönbség és ez valami oknál fogva megváltozik, akkor egyik fázis sem tartja meg kezdeti potenciálját, hanem új potenciálra töltődik fel, mégpedig úgy, hogy a kettős rétegben beállott változás a két fázis között elektromos kapacitásaikkal fordított arányban oszlik meg. A fázisoknak ezt a kettős réteg potenciálváltozásával arányos feltöltődését kvantitatív mérésekre lehet felhasználni.

A kísérleti elrendezést vázlatosan az 1. ábra mutatja.  $A$  és  $B$  két szigetelten felállított üvegedény, amelyek két különféle,  $c_1$  és  $c_2$  koncentrációjú oldatot tartalmaznak. Az  $A$  edény oldata az  $E_1(\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3,5 \text{ n})$  elektród segítségével egy *Dolezalek* féle elektrométer binánsával  $D$ -vel van összekötve, amely  $F$ -en keresztül földelhető. A  $B$  edény hasonló  $E_2$  elektródja a  $P$  potencióméteren keresztül van földelve, ami által az  $A$  és  $B$  edény folyadékja között tetszésszerűen potenciálkülönbség állítható elő. A szilárd fázist a  $K$  vékonyfalu kvarekocka képviseli, amely az  $Sz$  szigetelés közbeiktatásával az  $R$

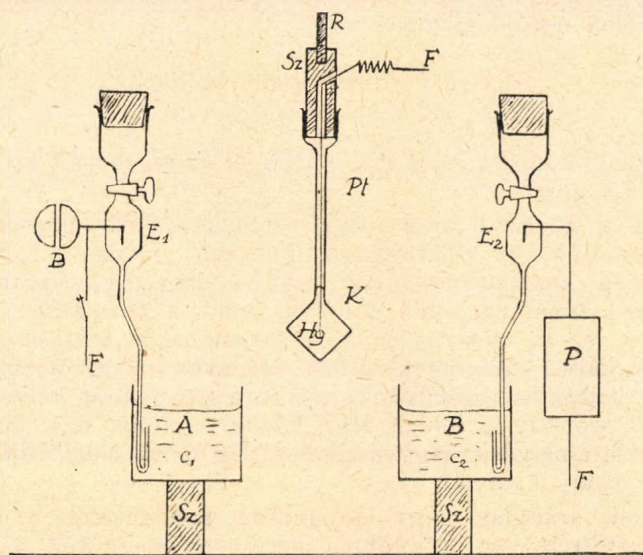
<sup>6</sup> A lánc előállítása úgy történt, hogy egy üvegcsőbe  $\text{AgCl}$ -t olvasztott be és ezt hozta érintkezésbe jobbról balról az oldatokkal.

<sup>7</sup> *Horovitz* és *Zimmermann*, Ber. Wien, **134**, 359, 1925.



sárgarézrúdra van erősítve. Ez a rúd egy átemelőmechanizmusra van szerelve, amely mechanizmus segítségével a  $K$  kocka az egyik edényből a másikba pontosan reprodukálható módon emelhető át. A  $K$  kocka Hg-al van megtöltve; a Hg az  $Sz$  dugón átfutó Pt dróttal állandóan földelve van. Elektrosztatikus módszerről lévén szó, a szigetelésekre a legnagyobb gondot kell fordítani: valamennyi szigetelés préselt borostyánkőből állott. A potencióméter kivételével az egész berendezés egy Faraday ketrecben volt elhelyezve.

A kvarckocka elektromos vezetőképeséggel nem rendelkezik, amiről kísérletileg is meggyőződtem, anyagának specifikus ellenállása  $5 \cdot 10^{18}$  ohm<sup>8</sup> és így dielektrikus tulajdonságú szilárd fázist reprezentál. Ha tehát a kockát a  $B$  edénybe merítjük és a potenciómétert 0-ra



1. ábra

állítjuk, akkor ezzel a folyadéknak határozott potenciált adtunk és ennek megfelelően a folyadék és kvarc közötti határpotenciál kialakulása után a kocka, illetve a kettős réteg kvarcban levő oldalának potenciálja is határozott értéket vesz fel. Ez a potenciál független a kvarc belsejében uralkodó viszonyoktól, valamint a másik oldalon levő Hg potenciáljától is.

Ha  $c_1$  et és  $c_2$ -t egyenlőnek választjuk és a bináns földelésének megszakítása után a kockát az  $A$  edénybe emeljük át, akkor a  $c_1$  oldat potenciálja nem fog változást szenvedni, mert a kvarc a  $c_2$ -oldatban a  $-c_1$  kezdeti potenciáljának megfelelő értéket már felvette és az átemelés következtében a kettős rétegben változás nem következik be. Az elektrométer tehát nem tér ki.

<sup>8</sup> Héreaus Quarzglas G. M. B. adatai szerint; a kockát a nevezett cég állította elő.



Ha most az előbbi kísérletet megismételjük, de  $c_2$ -t  $c_1$ -től eltérőnek választjuk, akkor átemelés után a kockát borító,  $B$ -ből átemelt nedvességréteg a  $c_1$  koncentrációjú-oldattal cserélődik ki, minek következtében a határfelületi potenciálugrás megváltozik, amely változás a már mondottak értelmében az oldat és a kvarc között oszlik meg. Az elektrométer tehát kitér.

A kitérés nagyságából csak akkor lehetne a  $c_1$ — $c_2$  koncentráció-változásnak megfelelő potenciálváltozásra következtetni, ha a kapacitásvizonyokat ismernők. Mivel ennek pontos figyelembevétele nehézséggel jár, célszerűbbnek látszik a következő kompenzáción alapuló eljárás. A  $B$ -oldatnak a potencióméter segítségével olyan potenciált adunk, hogy átemeléskor a bináns ne térjen ki. Ez esetben a kompenzációs potenciál éppen a kettősrétegben beálló potenciálváltozással egyenlő, tehát tulajdonképpen az

$$\frac{E_1}{c_1}(\text{oldat})/\text{dielektrikum}/(\text{oldat})/E_2$$

$c_1$  (kvarc)  $c_2$

átvitel nélküli koncentrációs lánc EME-jét méri, előjele az  $E_2$  elektród előjelét adja meg.

Még a kockába töltött Hg szerepéről kell megemlékeznünk. Mint említettük, az elektrométer kitérését és ezzel a módszer érzékenységét a kapacitásvizonyok szabják meg. Nyilvánvaló, hogy az érzékenység annál nagyobb, minél nagyobb a kvarcfelület kapacitása a  $c_1$  oldat, az  $E_1$  elektród és az elektrométer kapacitásának összegéhez képest. Mivel ez utóbbiak adott, bizonyos határokon túl nem csökkenthető kapacitást jelentenek, a kvarc kapacitását kell fokoznunk. Ezt a célt szolgálja a földelt Hg. Ezáltal ugyanis egy kondenzátort állítunk elő, amelynek fegyverzetei a Hg és az oldat<sup>9</sup> dielektrikuma pedig a vékony kvarcfal.

Ez az aránylag nagy kapacitású kondenzátor a kvarc-oldat közötti kettősrétegben tekintélyes mértékben megnöveli a töltéssűrűséget és ezzel a kapacitásvizonyokat a kettősréteg javára előnyösen befolyásolja. Az erre vonatkozó kísérletek azt mutatták, hogy amíg tömör kocka alkalmazása esetén két azonos koncentrációjú, de különböző potenciálú oldattal dolgozva az átemelés kitérését alig, vagy egyáltalában nem eredményezett, addig a már leírt Hg-os kockát használva az elektrométer az oldatok közötti potenciálkülönbség harmadának megfelelő értékre töltődött fel. Ez azt jelenti, hogy utóbbi esetben a szóbanforgó kapacitások viszonya kb. 1:3. Ez a viszony és ennél fogva az érzékenység függ a kocka falvastagságától és így minden alkalommal külön meg kell határozni.

<sup>9</sup> Pontosabban a Hg és kvarc, illetve oldat és kvarc közötti kettősrétegeknek a kvarcban fekvő részei („Belegung“).



## Az arzén térfogatos meghatározása növényvédelmi szerekben.\*

Páskuj József-től.

### As<sup>V</sup> redukciós desztillálása.

Megállapítva az adott körülmények mellett az As<sup>III</sup> ledesztillálásának legegyszerűbb és leggyorsabb módját, további feladatomban volt annak a vizsgálata, hogy As<sup>V</sup>-vegyület esetében milyen redukálószer alkalmazásával desztillálható le az arzén az előbb leírt módon. Az As<sup>V</sup> redukálására ajánlott redukálószer közül a legrégebben alkalmazott kristályos FeSO<sub>4</sub>-ot találtam a legalkalmasabbnak, amelynek nagy előnye az olcsóság is, amely körülmény tömegvizsgálatoknál különös fontossággal bír. A redukcióhoz használandó kristályos FeSO<sub>4</sub> mennyiségét illetően azt találtam, hogy az adott körülmények mellett (50%-os kénsavas oldatban) 5 g kristályos FeSO<sub>4</sub> tökéletesen elegendő 10–120 mg As<sup>V</sup> redukálására. Az As<sup>V</sup> redukciós desztillálásának vizsgálata céljából megismételtem az As<sup>III</sup>-al végzett desztillációs kísérleteket As<sup>V</sup>-tel, kristályos FeSO<sub>4</sub> hozzáadásával. Ismert As<sup>V</sup> mennyiségeket tartalmazó 50%-os kénsavas oldatokból 5–5 g kristályos FeSO<sub>4</sub>\*\* és 50–50 cm<sup>3</sup> tömény HCl hozzáadása után 25–25 cm<sup>3</sup>-t desztilláltam le és ezt a kísérletet brómkáli jelenlétében is megismételtem. E kísérleteim eredményeit az V. táblázat tünteti fel.

V. táblázat.

KBr	Lemért As <sup>V</sup> -mennyiségek mg				
	11·25	28·40	56·80	75·32	113·60
	Átdesztillált As <sup>III</sup> -mennyiségek mg				
—	11·24 (100%)	28·11 (98·97%)	56·22 (98·97%)	74·77 (99·26%)	112·81 (99·30%)
2	11·24 (100%)	28·30 (100%)	56·78 (100%)	75·30 (100%)	113·56 (100%)

Az adatokból látszik, hogy az As<sup>V</sup> redukciós desztillálása ugyanúgy történik, mint az As<sup>III</sup> desztillálása: 25 cm<sup>3</sup> folyadékkal nem desztillálható át az arzén teljesen, ha csak KBr-ot nem adunk hozzá. A vizsgálati oldat (50%-os H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) térfogata itt is 15–50 cm<sup>3</sup> között ingadozhat.

Azon kísérleteimnél, amelyeknél a vizsgálati oldat 50%-nál kevesebb kénsavat (20%-ot) tartalmazott, 25 cm<sup>3</sup> ledesztillálásával a jelen-

\* Lásd e folyóirat 5. számát is.

\*\* Fontos, hogy a lombik nyakára rátapadt FeSO<sub>4</sub> kristályokat a desztilláláshoz használt tömény sósavval a lombikba mossuk.



levő  $\text{As}^{\text{III}}$ -nak 89—91%-a ment át (brómkáli itt nem segítette elő az arzén átdestillálását); az  $\text{As}^{\text{V}}$  redukciós desztillálásánál ugyancsak 20%-os kénsavas oldatból 25 cm<sup>3</sup> ledestillálásával az arzénnek kb. csak 30%-a ment át. Ebből arra lehet következtetni, hogy az  $\text{As}^{\text{V}}$  redukciós desztillálásánál a kénsav szerepe nemcsak abban áll, hogy elősegíti az  $\text{As}^{\text{III}}$  átdestillálását, hanem a redukciót is gyorsítja.

Érdemesnek tartom még azon kísérleteimnek felemlítését, amikor methilalkohol hatását tanulmányoztam hígabb (20%-os) kénsavas oldatban az  $\text{As}^{\text{V}}$  redukciós desztillálására. A methilalkohol lényegesen elősegítette az arzén átdestillálását, kis mennyiségű réz (100 mg) jelenléte nem volt észrevehető hatással, több réz és már kevés higany is azonban teljesen lerontották a methilalkohol kedvező befolyását.

\*

Az előzőekben ismertetett kísérleteim alapján az organikus növényvédelmi szerek arzéntartalmának meghatározására szolgáló általánosan használható eljárás menete a következő:

A vizsgálandó növényvédelmi szerből arzéntartalma szerint 0.2—3 g-ot\* (a meghatározandó As-mennyiség 10—120 mg között lehet) roncsolunk el. A könnyen roncsolódó szereket magában a desztilláló lombikban *Wöber* eljárása szerint, a nehezen roncsolódókat pedig kénsav és salétromsav elegyével *Kjeldahl* lombikban roncsoljuk el. Ezután a tömény kénsavas roncsolási oldathoz hozzáadunk annyi vizet, hogy az oldat kénsav tartalma kb. 50% legyen, a lehűlt oldatot átöntjük a desztilláló lombikba, a roncsoló lombikot a desztilláláshoz használandó 50 cm<sup>3</sup> tömény sósavval utána mossuk, hozzáadunk 5 g kristályos  $\text{FeSO}_4$ -ot, 2 g  $\text{KBr}$ -ot, ledestillálunk belőle 25 cm<sup>3</sup>-t és a desztillátumban az arzént az ismertetett módon megtitráljuk. A desztillátumot hígítani nem szükséges, mert az abszorpciós lombikba előre adott víz és az átdestillált sósavból olyan töménységű oldat (3—24%  $\text{HCl}$ ) keletkezik, mely jól titrálható. Ha az elroncsolt növényvédelmi szerben az arzén mellett egyéb meghatározás ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  stb.) is végzendő, akkor a kénsavas roncsolási oldatot vízzel határozott térfogatra feltöltjük és ennek egy részletét használjuk a desztilláláshoz olyan módon, hogy az oldat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  koncentrációját tömény  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hozzáadásával 50%-ra emeljük. Az arzén meghatározása a leírt módon a *Wöber* szerint roncsolható szereknél egy óra, a nehezebben roncsolható szereknél pedig 3—5 óra alatt kényelmesen elvégezhető.

A VI. táblázatban összefoglaltam a forgalomban levő hazai és külföldi arzénos növényvédelmi szerekkel végzett nagyszámú arzénmeghatározás egy részének eredményeit,\*\* feltüntetve a meghatározásokhoz leért anyag- és a titráláshoz elhasznált n/10  $\text{KBrO}_3$ -oldatmennyiségeket is.

\* Ha az arzén mellett más fémeket is meg akarunk határozni, vagy párhuzamosan végezzük az arzénmeghatározásokat, akkor arányosan több anyagot roncsolunk el.

\*\* A párhuzamos meghatározások között csak század %-okban voltak eltérések.



**VI. táblázat.\***  
Növényvédelmi szerekkel végzett arzénmeghatározások.

Sorszám	Vizsgált növényvédelmi szer	Lemért vizsgálati anyag g	$n_{10}$ KBrO <sub>3</sub> - oldat cm <sup>3</sup>	As mg	As %
1	Nosperit	3·0210	4·40	16·49	0·55
2	Nosprasen	0·5024	6·60	24·74	4·92
3	Nosprasit	1·0362	12·90	48·35	4·67
4	Trockenbeize „Höchst“	0·9920	5·95	22·81	2·25
5	Tillantín B	1·0068	5·25	19·67	1·95
6	Tillantín C	1·0042	5·40	20·24	2·01
7	Tillantín nedvespác	1·6272	7·75	29·05	1·78
8	Tillantín szárazpác	1·0047	6·70	25·11	2·50
9	Uspulun-Universal	1·6182	7·90	29·61	1·83
10	Abavit	0·3096	6·35	23·80	7·69
11	Arzola	0·1888	14·80	55·47	29·38
12	Betanal	0·5078	12·50	46·85	9·23
13	Bleiarsenat „Borchers“	0·3388	13·60	50·97	15·04
14	Bleiarsenatpaste Güttler et Co	0·8714	24·20	90·70	10·41
15	Cuprodyl	0·5078	14·25	53·41	10·52
16	Darsin permetezőszer	0·1526	12·00	44·98	29·47
17	Darsin porzószer	0·4272	9·90	37·10	8·69
18	Meritól	0·4084	13·00	48·72	11·93
19	Molex	0·6038	10·30	38·61	6·39
20	Pulvarzol	1·2160	20·00	74·96	6·16
21	Tutokil	0·6252	11·20	41·98	6·71
22	Usil	0·1728	18·00	67·46	39·04
23	Vermisil	0·4448	13·80	51·72	11·63

#### Az arzén meghatározása mikroeljárással.

A kisebb arzéntartalmú organikus növényvédelmi szereknél nagyobb mennyiségből (1—3 g) kell kiindulni, amelynek elroncsolása (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>-as eljárással) különösen a nehezen roncsolódó szereknél elég sokáig tart. Miután tömegvizsgálatoknál egy elemzéssel nem lehet sok időt eltölteni, megkísértem az arzén meghatározására alkalmas mikroeljárást kidolgozni, mert a szükségelt kevesebb (15—150 mg) vizsgálati anyag jóval gyorsabban roncsolható el.

Az arzén mikrotérfogatos meghatározásához legcélszerűbbnek mutatkozott az ismertett makromódszer alapján eljárni.

\* 1—9. sz. növényvédelmi szerek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub>-al, többiek a Wöber-féle eljárással roncsoltattak el.



### Mikrotitrálás.

Az arzén Győri-féle meghatározását *Ramberg* és *Sjöström*<sup>15</sup> alkalmazták először, mint mikroeljárást, majd *Engleson*<sup>16</sup> foglalkozott vele részletesebben. Az arzén mikrotitrálásához általuk használt  $\text{KBrO}_3$ -oldat  $1 \text{ cm}^3$ -je  $0.2 \text{ mg}$  arzénnek felelt meg, a titrálás *Engleson* szerint  $\pm 0.002 \text{ mg}$  pontossággal végezhető. A mikrotitrálás akkor ad jó eredményeket, ha a titrálandó oldat sósavkoncentrációja  $3.8\text{--}6.5\%$  között van. Magasabb sósavkoncentráció ( $11\%$ -ig) mellett is megy a titrálás, ha a titrálás vége felé igen lassan,  $2\text{--}3$  perces időközben csepegtetjük hozzá a  $\text{KBrO}_3$ -oldatot. Minthogy a titrálásnak ez az utóbbi módja hosszú ideig tart, célszerűnek találtam a titrálásokat a fenti sósavkoncentrációs határok között végezni. A titráláshoz használt vegytiszta sósav mindig tartalmaz nyomokban  $\text{KBrO}_3$ -ot fogyasztó anyagokat, amely körülmény a mikrotitrálásnál okvetlenül figyelembe veendő. A titrálásnál indikátorul használt metiloránsz is fogyaszt  $\text{KBrO}_3$ -ot, amit a mikrotitrálásnál szintén számításba kell venni. *Engleson* az arzén mikrotitrálásához igen híg  $0.02\text{--}0.04\%$  os metiloránsz-oldatból egy cseppet használt, súlyt helyezve arra, hogy az indikátor mennyisége (cseppnagyság) minden esetben ugyanaz legyen. Ezek szerint az arzén mikrotitrálásánál mindig szükséges külön titrálással (vakpróba) a használt sósav és metiloránszoldat  $\text{KBrO}_3$ -fogyasztását is meghatározni és az arzén titrálásánál kapott értékből levonásba hozni. A metiloránsz alkalmazását vizsgálva, a mikrotitrálásnál azt találtam, hogy a makrotitrálásnál használt  $0.1\%$ -os metiloránszoldat itt is használható, ha pontosan mindig ugyanazt a mennyiséget (cseppnagyság) használjuk belőle. Az  $0.1\%$ -os metiloránszoldat  $\text{KBrO}_3$ -fogyasztására nézve a VII. táblázatban közölt adatok nyújtanak felvilágosítást. A metiloránszoldat adagolása oly nyílású csepegtető pipettából történt, hogy egy csepp térfogata  $0.02 \text{ cm}^3$ -t tett ki. A titrálásokat  $150\text{--}150 \text{ cm}^3$   $5\%$ -os sósavas oldatban végeztem.

VII. táblázat.

Metiloránszoldat cseppek száma ( $1 \text{ csepp} = 0.02 \text{ cm}^3$ )	$\text{KBrO}_3$ -oldat ( $1 \text{ cm}^3 = 0.02 \text{ mg As}$ ) $\text{cm}^3$	Egy csepp metiloránszoldat fogyasztotta $\text{KBrO}_3$ -oldat* $\text{cm}^3$
1	0.245	—
2	0.285	0.040
3	0.325	0.040
10	0.625	0.042

\* Egy csepp metiloránszoldat  $\text{KBrO}_3$ -fogyasztását úgy számítottam ki, hogy a titráláshoz elhasznált és az egy csepp metiloránszoldat fogyasztotta  $\text{KBrO}_3$ -oldat  $\text{cm}^3$ -ek különbségét osztottam a titráláshoz vett és eggyel csökkentett cseppek számával.



A metiloránszoldat cseppnagyságát a csepegtető pipetta tartási módja is befolyásolja; függőlegesen és ferdén tartott pipettából ki-csepegő cseppek  $\text{KBrO}_3$ -fogyasztása között  $0.02-0.03 \text{ cm}^3$ -is lehet a különbség. Leghelyesebb, ha mindig függőlegesen tartott pipettából történik a metiloránszoldat kicseppentése; a VII. táblázatban közölt adatok függőlegesen cseppentett metiloránszoldatcseppekre vonatkoznak.

Különböző arzéntartalmú ( $0.034-3.429 \text{ mg As}$ ) és kb. 5% sósavat tartalmazó oldatokkal végzett titrálási kísérleteimnél talált arzén-mennyiségek között  $0.003 \text{ mg}$  volt a maximális különbség; a titrálendő oldat térfogatára vonatkozólag azt találtam, hogy tág határok ( $100-300 \text{ cm}^3$ ) között ingadozhatnak, anélkül, hogy ez a körülmény a titrálás befejezésének felismerésére befolyással bírna.

### Mikroroncsolás.

Tekintettel a mikromeghatározáshoz elroncsolandó növényvédelmi szer kis mennyiségére ( $15-150 \text{ mg}$ ), a  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -as roncsolást nem szükséges Kjeldahl-lombikban végezni, hanem közvetlenül az arzén ledesztillálására szolgáló desztilláló lombikban is végezhető. A mikroeljárásnál nyitott Kjeldahl-lombikban végeztem a roncsolást, miután előzetesen meggyőződtem arról, hogy az ilyen módon való roncsolásnál arzén nem illan el, illetve az arzénvesztés csak olyan kiscsök lehet, amelyet  $n/10 \text{ KBrO}_3$  oldattal való titrálással nem lehet kimutatni. A mikroeljárás szerint határozva meg az arzént a növényvédelmi szerekben, mindig kisebb értékeket kaptam, mint a makroeljárással. Ennek oka, hogy a kénsav-salétromsavas roncsolásnál kevés arzén elillan, mert, ha a roncsolást visszafolyó csővel felszerelt lombikban (a desztilláló lombik nyílásába  $50 \text{ cm}$  hosszú beköszörült csövet illesztettem) végeztem, a mikromeghatározások eredményei, amint az a VIII. táblázatból kitűnik, jobban egyeztek a makroeljárással kapott értékekkel.

VIII. táblázat.

Vizsgált növényvédelmi szer	Mikroeljárással		Makroeljárással As%
	Nyitott lombikban roncsolva As%	Visszafolyó csővel felszerelt lombikban roncsolva As%	
Tillantín nedves pác	1.68	1.75	1.78
Tillantín nedves pác	1.70	—	
Uspulun Universal	1.66	1.79	1.83
Uspulun Universal	1.73	1.81	
Trockenbeize „Höchst“	2.14	2.21	2.25



A mikroroncsoláshoz tömény kénsavból mindig  $5\text{ cm}^3$ -t veszünk, salétromsavból pedig az elroncsolandó növényvédelmi szer minőségétől függően  $1\text{--}3\text{ cm}^3$ -t használunk el, amely utóbbit a visszafolyócsővön keresztül csepegtetjük az elroncsolandó anyaghoz. A roncsolás úgy történik, amint azt a makroroncsolásnál részletesen leírtam. A mikroroncsolás, tekintettel az elroncsolandó kis anyagmennyiségre, gyorsan,  $5\text{--}10$  perc alatt megy végbe és a nagyon nehezen roncsolódó szerek-nél sem tart  $15$  percnél tovább. A roncsolás befejezése után a visszafolyócsövet eltávolítjuk és a lombikban levő oldatot a kénsavgőzök megjelenéséig óvatosan melegítve, a salétromsavat elűzzük. Ezután az oldatot a nitrozil-kénsav megbontása végett  $10\text{ cm}^3$  hidegen telített ammoniumoxaláttal elegyítjük és a víz elforralása s a kénsavgőzök megjelenése után még néhány percig főzzük.

### As<sup>III</sup> mikrodesztillálása.

Az  $\text{AsCl}_3$  ledesztillálását a mikroeljárásnál is kb.  $50\%$  kénsavat tartalmazó oldatból végezzük  $50\text{ cm}^3$  tömény sósav hozzáadásával. A desztilláláshoz a makroeljárásnál leírt desztillálókészülék használható, azzal a különbséggel, hogy a desztillátum felfogására nagyobb —  $500\text{ cm}^3$ -es — lombikot használunk, miután a mikrotitráláshoz szükséges sósavkoncentráció elérése céljából a desztillátumot jobban fel kell hígítani.

Vizsgálataim szerint  $15\text{--}15\text{ cm}^3$   $0.03\text{--}3.5$  mg arzént ( $\text{As}^{\text{III}}$ ) tartalmazó  $50\%$ -os kénsavas oldatokból  $50\text{--}50\text{ cm}^3$  töm. sósav hozzáadásával  $25\text{--}25\text{ cm}^3$ -t ledesztillálva, az arzén kvantitativ desztillálódik át. Minden esetben szükséges megállapítani, hogy a meghatározásokhoz használt kénsav és sósav desztillátuma mennyi  $\text{KBrO}_3$ -oldatot fogyaszt és ezt a fogyasztást az arzénmeghatározásoknál levonásba kell hozni. Ha a vakkísérlet  $\text{KBrO}_3$ -oldat fogyasztása meghaladja a  $0.3\text{ cm}^3$ -t, más kénsavról, illetve sósavról kell gondoskodni. A mikrodesztillálásnál is  $100\text{ cm}^3$  vízben fogjuk fel a desztillátumot és vizsgálataim szerint a felfogó lombikban levő sósavas oldatot kb.  $280\text{ cm}^3$ -re kell felhígítani, hogy a titrálendő oldat sósav koncentrációja az arzén mikrotitrálásánál előírt  $3.8\text{--}6.5\%$  között legyen.

### As<sup>V</sup> mikroredukciós desztillálása.

Az ötvegyértékű arzén redukciójához a makroeljárásnál használt kristályos  $\text{FeSO}_4$  a mikroeljárásnál nem bizonyult alkalmasnak. Ez abban találja magyarázatát, hogy az arzén ledesztillálásánál minimális vas megy át a desztillátumba, amely a makrotitrálást csekély mennyiségénél fogva észrevehetően nem befolyásolta, a mikrotitráláshoz használt híg  $\text{KBrO}_3$ -oldattal való titrálásnál azonban már zavarólag hat. Ezért a mikroeljárásnál ferroszulfát helyett a *Ramberg-Sjöström* valamint *Engleson* által is alkalmazott hidrazinszulfáttal végeztem az arzén redukálását.  $15\text{--}15\text{ cm}^3$   $0.03\text{--}3.5$  mg arzént ( $\text{As}^{\text{V}}$ ) tartalmazó  $50\%$ -os kénsavas oldatokhoz hozzáadva  $1\text{ g}$  hidrazinszulfátot,  $10\text{--}20\text{ cm}^3$  brómkalit,  $50\text{--}50\text{ cm}^3$  tömény sósavat,\* a jelenlevő  $\text{As}^{\text{V}}$   $25\text{--}25$

\* A sósavat úgy kell a lombikba önteni, hogy esetleg a lombik nyakára tapadt hidrazinszulfát kristályok is a lombikba mosódjanak, ami azért fontos, mert tapasztalataim szerint, ha hidrazinszulfát maradt tapadva a lombik nyakára és így történik a desztillálás, a desztillátum titrálása magas értéket ad.



$\text{cm}^3$  ledesztillálásával teljesen redukálódik, illetve mint  $\text{AsCl}_3$  kvantitatíve átdesztillálódik.

A mikroeljárás elsősorban a nehezen roncsolódó növényvédelmi szerek arzéntartalmának a meghatározására használható előnyösen, de bármilyen arzénes szernél is alkalmazható és a Wöber-féle roncsolás a mikroeljárásnál is a makroeljárás során említett módon nyer alkalmazást. A IX. táblázatban találjuk összefoglalva néhány növényvédelmi szerrel végzett mikroarzenmeghatározások eredményeit, amelyek a makroeljárással nyert értékekkel igen jól egyeznek.

#### IX. táblázat.

Növényvédelmi szerekkel végzett mikroarzenmeghatározások.

Sorszám	Vizsgált növényvédelmi szer	Lemért vizsgálati anyag g	$\text{KBrO}_3$ -oldat ( $1 \text{ cm}^3 = 0.2 \text{ mg As}$ ) $\text{cm}^3$ *	As mg	Mikro-eljárással As %	Makro-eljárással As %
1	Nosperit	0.1664	4.53	0.906	0.54	0.55
2	Nosprasen	0.0378	9.28	1.856	4.91	4.92
3	Trockenbeize „Höchst“	0.0512	5.65	1.130	2.21	2.25
4	Tillantín C	0.0716	7.19	1.438	1.98	2.01
5	Tillantín nedvespác	0.1002	8.85	1.770	1.77	1.78
6	Tillantín szárazpác	0.0520	6.39	1.278	2.46	2.49
7	Uspulun Universal	0.1130	10.16	2.032	1.80	1.83
8	Arzola	0.0112	16.45	3.290	29.37	29.38
9	Betanal	0.0304	14.09	2.818	9.27	9.23
10	Darsin permetezőszer	0.0106	15.61	3.122	29.45	29.47
11	Tutokil	0.0456	15.35	3.070	6.73	6.72

\* A feltüntetett értékeknél a vakpróba korrekció értékét levonásba vettem.

#### Irodalom.

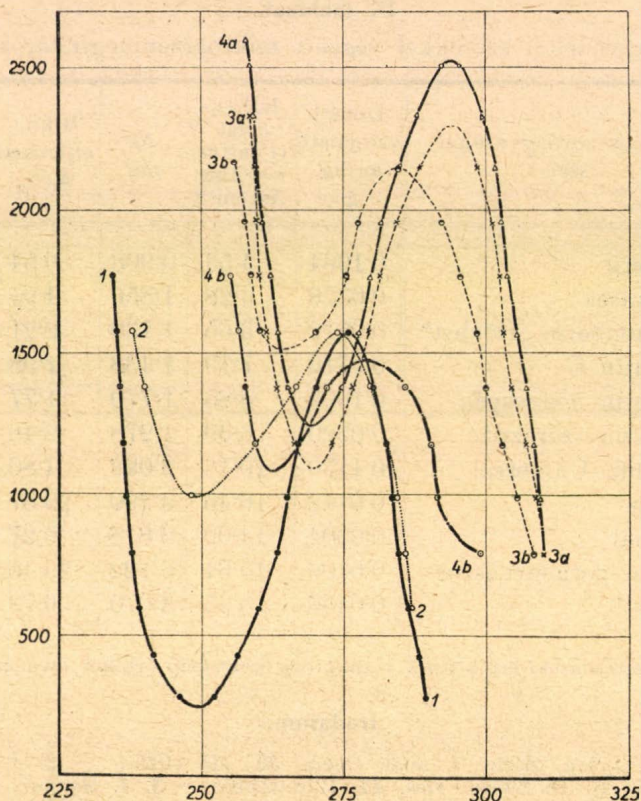
1. *St. György*: Zschr. f. anal. Chem. **32**, 415 (1893). — 2. *P. Jannasch* u. *T. Seidl*: B. D. Chem. Ges. **43**, 1218 (1910). — 3. *J. Bodnár*, *L. E. Roht* u. *J. Tergina*: Zschr. f. anal. Chem. **74**, 81 (1928). — 4. *A. Wöber*: Zschr. f. angew. Chem. **33**, 63 (1920). — 5. *E. Schulek* u. *P. Villecz*: Zschr. f. anal. Chem. **76**, 81 (1929). — 6. *I. Bang*: Biochem. Zschr. **161**, 195 (1925). — 7. *H. Engleson*: Zschr. f. physiol. Chem. **111**, 201 (1920). — 8, 9, 10, idézve *L. Moser* u. *F. Perjatel*: Monatshefte f. Chem. **33**, 797 (1912) dolgozat nyomán. — 11. *L. Moser* u. *J. Ehrlich*: B. D. Chem. Ges. **55**, 437 (1922). — 12. *M. Rohmer*: B. D. Chem. Ges. **34**, 33 (1901). — 13. *L. Moser* u. *J. Ehrlich*: loc. cit. — 14. *K. Röhre*: Zschr. f. anal. Chem. **65**, 109 (1924). — 15, 16. *H. Engleson*: loc. cit.



## Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminosavakon és azok aldehidekkel képzett vegyületein.\*

Hanák Mária-tól.

Gyengén savanyú (0.1 normál sósavas) közegben az abszorpciós görbe nem mutat lényeges változást a neutrális közeghez képest, valamint ilyen közegben a formaldehid hatására sem jön létre a görbében jelentékenyebb eltolódás; ezért az idevonatkozó eredmények nem szerepelnek a táblázatokban és az ábrákon.



2. ábra.

A többi alifás aminosav abszorpciós görbéje nagyjában a leucinéval párhuzamos lefutású. A glükokoll és alanin abszorpciós görbéi a kisebb hullámhosszak felé vannak eltolva a leucinhez képest és molekuláris extinkció-koefficienseik kisebbek (1. és 2. táblázat). Az aszparaginsav és glutaminsav abszorpciós görbéi pedig a nagyobb hullámhosszak felé esnek és molekuláris extinkció-koefficienseik is nagyobbak (4–5. táblázat). Ezen adatokból kitűnik, hogy az alifás aminosavak abszorbeáló képessége nő a növekvő molekulatömeggel.

\* Lásd e folyóirat 5. számát is.



## 4. Táblázat.

Aszparaginsav-oldatok molekuláris extinkció-koefficiensei ( $\epsilon$ ) különböző hullámhosszaknál.

$\epsilon$	1	2	3	4	5	
1·20	244·7	—	—	—	—	1. sz. oldat: Aszparaginsavra 0·03 mólos, $d = 4$ és 2 cm.
1·79	241·5	—	—	—	238·5	
2·48	239·0	—	238·6	—	—	2. sz. oldat: Aszparaginsavra 0·015 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -re 17·5%, $d = 2$ cm.
2·67	—	—	—	—	234·8	
3·32	236·0	—	—	—	—	3. sz. oldat: Aszparaginsavra 0·015 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·03 norm, $d = 4$ cm.
4·94	233·0	284·6	234·5	268·0	231·0	
6·63	230·5	—	—	—	—	
7·13	—	280·5	—	263·5	—	4. sz. oldat: Aszparaginsavra 0·015 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·03 norm, $\text{CH}_2\text{O}$ -re 13·5%, $d = 2$ cm.
8·25	—	—	233·5	—	—	
9·88	226·5	—	232·0	—	—	
13·16	226·0	268·2	—	254·1	—	5. sz. oldat: Aszparaginsavra 0·02 mólos, szőlőcukorra 0·6 mólos, $d = 4$ cm.
14·20	—	—	231·3	—	—	
19·76	—	259·8	228·0	258·3	—	
26·30	—	245·8	226·5	246·3	—	
32·66	—	—	—	243·3	—	

## 5. Táblázat.

Glutaminsav-oldatok molekuláris extinkció-koefficiensei ( $\epsilon$ ) különböző hullámhosszaknál.

$\epsilon$	1	2	3	4	5	6	7	
0·357	253·5	—	305·0	—	—	—	—	1. sz. oldat: Sósavas-glutaminsavra 0·1 mólos, $d = 4$ és 2 cm.
0·528	249·2	—	261·0	—	—	—	253·0	
0·745	247·0	—	—	—	247·5	—	—	2. sz. oldat: Sósavas-glutaminsavra 0·05 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -re 17·5%, $d = 1$ cm.
0·990	245·1	—	241·0	—	245·0	—	243·5	
1·480	243·3	—	238·5	271·0	—	270·0	239·0	3. sz. old.: Glutaminsavra 0·1 mólos, $d = 4$ cm.
1·970	242·0	—	236·5	—	240·1	—	237·8	
2·140	241·5	—	—	270·2	—	257·0	—	4. sz. oldat: Glutaminsavra 0·05 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -re 15%-os, $d = 2$ cm.
2·450	240·9	—	235·5	—	—	—	236·0	
2·910	240·1	243·2	—	—	238·9	—	—	5. sz. oldat: Glutaminsavra 0·1 mólos $\text{NaOH}$ -ra 0·185 norm, $d = 2$ cm.
3·400	239·0	—	—	—	—	—	—	
3·960	237·7	240·8	—	268·0	237·3	251·2	—	6. sz. oldat: Glutaminsavra 0·05 mólos, $\text{NaOH}$ -ra 0·092 norm $\text{CH}_2\text{O}$ -re 15%-os, $d = 2$ cm.
4·900	—	—	—	—	236·2	—	—	
5·930	234·8	—	—	262·5	—	249·0	—	7. sz. oldat: Glutaminsavra 0·1 mólos, szőlőcukorra 0·6 mólos, $d = 4$ cm.
7·880	232·5	235·0	—	241·8	—	247·5	—	
9·800	231·0	—	—	238·5	—	246·0	—	
11·650	—	—	—	—	—	245·0	—	
13·500	—	—	—	—	—	244·2	—	



V. Amíg az alifás aminosavak által okozott abszorpció csak csekélyfokú (a molekuláris extinkció-koefficiens értéke maximálisan 1—20 közt változik) és nem szelektív, továbbá ez is csak a legszélsőbb ultraibolyában jelentkezik, addig a ciklusos aminosavak nagymértékű és szelektív abszorpciót mutatnak, aránylag nagyobb hullámhosszaknál. A molekuláris extinkció-koefficiensek értéke ez utóbbiaknál igen nagy, pl. a maximum helyén a fenilalaninnél 200, tirozinnál 1600, illetve 9000, a triptofánnál pedig 6000, illetve 12000 körüli érték. A fehérjék szelektív abszorpcióját is a ciklusos aminosavak, nevezetesen elsősorban a tirozin és triptofán, kisebb mértékben a fenilalanin okozza, míg az alifás aminosavak hatása ezek mellett egészen alárendelt szerepet játszik. Azért az aromás aminosavakkal részletesebben is foglalkoztam.

A *tirozin* tiszta vizes közegben olyan szelektív abszorpciót mutat, melynek maximuma  $\lambda = 276.0 \text{ m}\mu$  hullámhossznál van, ahol a molekuláris extinkció-koefficiens  $\epsilon = 1576$  (6. táblázat 1. sz. oldat, 2. ábra 1. sz. görbe). Ez az érték a *F. C. Smith* által közölt grafikonból leolvasható értéktől csak kb. 3—4%-os eltérést mutat, míg ezzel szemben *Marchlewski* és *Nowotowna* adataitól az eltérés 20%. Az általam feltüntetett abszorpciós görbe meghatározása több kísérlettel történt s az  $\pm 1\%$ -on belül reprodukálisan bizonyult.

(Folytatjuk.)

#### A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1930. évi május hó 27-én tartott 242. ülése.

Az ülés, amelyen nagyon sok tag és vendég jelent meg, Budapest székesfőváros gázművei óbudai gázgyárában tartott.

A gyártelepen levő előadóteremben *Szigeth Gábor* igazgató tartott előadást. Először ismertette a gyár fejlődését 1916-ig, amikor a szakosztály utoljára tekintette meg a gyárat, majd rátért az azóta kifejlesztett és újonnan létesített üzemek ismertetésére. Előadása során sok vetített képet, rajzokat és statisztikai adatokat mutatott be.

Az előadást a nagyszámú hallgatóság nagy figyelemmel hallgatta végig és utána nagy ovációban részesítette az előadót.

*Zemplén Géza* elnök megköszönte az igazgató úrnak fáradozását, hogy lehetővé tette a gyár látogatását és elvállalta az előadás megtartását, majd három csoportra osztva elindultak a jelenlevők az üzem megtekintésére.

#### Sajtóhiba.

A Folyóirat jelen évfolyamának 78-ik lapján alulról 11. sorban „Kalium bromatum” helyett „Kalium bromicum” teendő.



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**Hőmérők  
Barométerek**

Jénai üveg-, berlini és meisseni  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.



# ORGANIKUS CHEMIA

ÍRTA

DR. ZECHMEISTER LÁSZLÓ

EGYETEMI TANÁR

(KÉT KÖTETBEN)

**Most jelent meg az I. kötet!**

Tárgyalja 30 fejezetben, 254 oldalon  
a szerves kémiai alapismereteket és  
a nyíltláncú vegyületeket.

***Bolti ára 14 pengő.***



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. JÚLIUS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Lengyel Béla</i> : Új módszer két fázis határpotenciáljának mérésére . . .	105
— <i>Eine neue Methode zur Messung von Phasengrenzpotentialen</i>	110
<i>Páskuj József</i> : Újabb adatok az arzén biokémiai hatásának ismeretéhez	111
— <i>Neue Beiträge zur Kenntnis der biochemischen Wirkung des Arsens</i> . . . . .	118
Könyvismertetés . . . . .	119

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különnyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Budafoki-út 8., II. em.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. JULIUS

7. FÜZET.

## Új módszer két fázis határpotenciáljának mérésére.\*

*Lengyel Bélától.*

4. A most leírt módszer alkalmas dielektrikumot tartalmazó koncentrációs láncok EME-jének mérésére. Nagy előnye az eddig használt módszerekkel szemben abban áll, hogy független a szilárd fázis belsejében uralkodó viszonyoktól. Amíg a régebbi mérések csak a szilárd fázis anyagán keresztül történhettek, addig az új módszer csupán a felületet mégpedig mindig ugyanazt a felületet veszi igénybe és így akkor is alkalmazható, amikor a fázis anyagába való behatolás a nagy ellenállás miatt nem lehetséges. Másik előnye gyorsasága. Az átemelés utáni egyensúlyi helyzet rendszerint  $\frac{1}{2}$  perc alatt beáll és így az EME meghatározása olyan rövid idő alatt történik, amely alatt az elkerülhetetlen izolációs hibákból, valamint egyéb külső zavaró befolyásokból származó bizonytalanságok tekintetbe nem jönnek.

Az új módszer segítségével lehetségessé válik a kristályos szilárd elektrolitek és más az oldattól nedvesedő dielektrikumok határpotenciáljának mérése is. E célból nem kell egyebet tenni, mint a leírt kvarckockára a vizsgálandó anyag lemezeit, vagy porát alkalmas módon felragasztani. Ez esetben a kvarc hatástalanná válik és a külső, szabad felület elektromotoros tevékenysége tehető vizsgálat tárgyává. Könnyen belátható, hogy a kristálylemezek esetleges repedései itt zavart nem okozhatnak. Ilyen irányú kísérletek folyamatban vannak.

Ami a módszer érzékenységét illeti, ennek befolyásolásáról már megemlékeztünk. Az elektrométer kitérésének megállapítása a tükörtől kb. 2 m távolságban elhelyezett skálán történt szubjektív leolvasással; ilyen elrendezésben az elektrométerre direkt rákapcsolt 100 mV 180 osztályrész kitérést adott. Az érzékenység megállapítása minden kísérlet sorozat előtt és után történt oly módon, hogy ugyanolyan koncentrációjú-oldatokat használva 100 mV potenciálkülönbséget állítottam elő. Az átemelés után észlelt kitérés 60 osztályrész körül mozgott és a különböző használt kvarcedényekre kissé eltérő értékű volt. Mivel ismételt kísérleteknél a kitérés bizonytalansága legfeljebb  $1\frac{1}{2}$  osztályrészt tett ki (a legtöbb esetben 1 osztályrészen alul maradt), az érzékenység  $\pm 1,5$  mV-val bizonyára kedvezőtlenül van megbecsülve.

\* Lásd e folyóirat 6. számát is.



Hátra van még a tekintetbejövő hibaforrások megbeszélése. Az egyik hibaforrás a használt elektródfolyadék és az oldatok között fellépő diffúzióspotenciáltól származik. E hibát azzal igyekeztem csökkenteni, hogy elektródfolyadékul telített KCl-oldatot alkalmaztam. A diffúzióspotenciál így sem eliminálható teljesen, azonban nagy mértékben lecsökken: értéke a *Henderson*-féle képlettel számítva szélső esetben ( $c_1 = 0,1$  HCl,  $c_2 = 0,1$  NaOH) 6 mV, tehát alig nagyobb, mint a kísérleti hibahatár. A kocka által *B*-ből *A*-be emelt folyadékmennyiség is okozhat hibát, mert — különösen nagy koncentráció-differenciák esetén — az ennek következtében beálló koncentráció-változás az EME-t befolyásolhatja. Mivel az EME a higabb oldat koncentrációváltozására sokkal érzékenyebben reagál, úgy jártam el, hogy az *A*-edénybe mindig a töményebb oldatot tettem és másrészt a kockát az *A*-ból *B*-be való emelés közben lemostam és leszárítottam.<sup>10</sup> Így *B* folyadék koncentrációja többszöri átemelés közben sem változott, az *A*-oldat ellenben hígult, amely változás azonban az EME-t nem befolyásolta. Erről minden kísérletsorozat végén meggyőződtem.

Az elkerülhetetlen izolációshibákból és a rendszerben keletkező töltésektől származó bizonytalanságok a mérést elég kényessé teszik, mert az elektrométer állandó, lassú mászását és nem várt kitérését okozhatják. E hibák megszüntetése csak sok tapasztalat és megfigyelés gyűjtése révén sikerül és még így is előfordul, hogy a kísérletnek ilyen nehézségek miatt néha napokig szünetelnie kell.

5. Az alábbiakban közölt kísérletek keresztülvitele a következőképpen történt. Mindenekelőtt megtöltöttem a két edényt ugyanazzal az oldattal és a kockát *B*-be emelve és a bináns földelését megszakítva néhány percen át megfigyeltem a skálát. Ha kitérés, vagy mászás nem mutatkozott, következett az érzékenység megállapítása  $+100$  mV bekapcsolása révén, valamint a *O* potenciálnak megfelelő kitérés észlelése. Ez utóbbi rendszerint *O*-nak adódott. Az elektrométer földelését az átemelés előtt  $\frac{1}{2}$  perccel szakítottam meg. Ezután a *B* folyadékot rendre a vizsgálandó koncentrációjú-oldatokkal cseréltem ki és minden esetben meghatároztam a kompenzációs potenciált. A kompenzáció mindig a nyugalmi helyzettől jobbra-balra való lehetőleg kis kitérésre történt, amely értékekből a *O* kitérésnek megfelelő potenciált interpoláció segítségével számítottam ki. Ezáltal módomban volt az érzékenységet minden egyes mérés alatt ellenőrizni, amit a kísérlet helyes lefolyásának kritériumául tekintettem. A mérési sorozat befejeztével a *B*-edénybe ismét a kezdeti folyadékot öntve megállapítottam a *O* potenciálnak megfelelő kitérést és az érzékenységet.

6. A módszer helyességének ellenőrzése végett a következő kísérleteket végeztem.

a) A kvarckockát vastagfalú üveggömbbel helyettesítettem<sup>11</sup> és különböző kombinációkban mértem a *H* elektródfunkciót. Az egyes

<sup>10</sup> A mérés keresztülvitelének módja (l. alább) megkívánja, hogy a kockát legalább kétszer vigyük *B*-ből *A*-ba. Az *A*-ból *B*-be való visszaemelés közben végzett lemosás és leszárítás lehetővé teszi, hogy az oldatok megújítása nélkül a kísérletet többször ismételjük.

<sup>11</sup> A gömb falvastagsága olyan volt, hogy azon a régi módszerrel mérést végezni nem lehetett.



elemtipusoknál mért EME-k az alattuk álló táblázatokban vannak összefoglalva. A táblázatokban  $EME_t$  a talál,  $EME_{sz}$  a teljes elektródfunkciónak megfelelő, vagyis H elektróddal mért hasonló összeállítású elemek EME-jéből átszámított értéket jelenti.

## 1. Táblázat.

Ag/AgCl/KCl 3,5 n /HCl x n /Üveg/HCl 1 n/KCl 3,5 n /AgCl/Ag

x	$EME_t$ mV	$EME_{sz}^{12}$ mV	Eltérés %
1,0	0	0	
0,1	40, 44	58	28
0,1	79, 80	113	29
0,001	120 —	(170)	29

## 2. Táblázat.

Ag/AgCl/HCl x n /Üveg/HCl 1 n /AgCl/Ag

x	$EME_t$ mV	$EME_{sz}^{13}$ mV	Eltérés %
1,0	0	0	
0,1	98 102	116	28
0,01	200 200	226	23
0,001	295 294	341	27

## 3. Táblázat.

Pt<sub>chinh</sub>/HCl x n /Üveg/HCl 1 n /Pt<sub>chinh</sub>.

x	$EME_t$ mV	$EME_{sz}$ mV	Eltérés %
1,0	0	0	
0,1	—19	0	33
0,01	—25	0	23
0,001	—46	0	27

Mint látjuk, a mért üvegen a H elektródfunkció határozottan felismerhető, jöllehet a teoretikus értéktől elég nagy eltérés mutatkozik. Ilyen eltérést azonban mások is tapasztaltak. A teljes elektródfunkciónak megfelelő értéket legjobban *Schiller* nagy gonddal végzett mérései közelítik meg; a különbség itt átlag 8%, míg *Horovitz* méréseinél átlag 30% az eltérés. Az eltérés elméleti és kísérleti okait illetőleg az irodalomra utalunk.<sup>14</sup>

<sup>12</sup> *Aten és van Dalfsen*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45**, 177, 1926.

<sup>13</sup> *Noyes és Ellis*, Journ. Amer. Chem. Soc. **39** 2532, 1917 *Linhardt* Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2601, 1917.

<sup>14</sup> *Horovitz* loc. cit., *Schiller* loc. cit. Meg kell jegyezni, hogy míg *Horovitz* és iskolája az említett mértékű eltérést tapasztalta addig mások (*Haber és Klemensiewicz*, loc. cit., *Reisz*, Doktori Értekezés, Budapest 1029, *Mac Innes és Malcolm Dole*, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 29, 1930 stb.) bizonyos koncentrációs intervallumokban a teljes értéket kapták.



b) Sokkal nagyobb mértékben bizonyítók az alábbi kísérletek. A kvarckockára szinezüstből készült hüvelyt huztam; a kocka és a hüvely között Wood-fémmel öntöttem ki. Az így felszerelt kockát Ag elektródnak használtam és a mérést különböző koncentrációjú, AgCl-el telített KCl-oldatokban végeztem. Minden egyes mérés után direkt is meghatároztam az EME-t, amennyiben az A és B edény folyadékját szinezüstdróttal kötöttem össze és megállapítottam, hogy milyen kompenzációs potenciál alkalmazásakor nem tér ki az elektrométer. Az adatokat a 4. táblázat tartalmazza.

4. Táblázat.

Ag/AgCl/KCl 3,5 n /KCl x n, (AgCl<sub>szil</sub>) /Ag/KCl 1 n (AgCl<sub>szil</sub>)  
/KCl 3,5 n /AgCl/Ag  
x  $\approx$  0,1 — 0,001

EME <sub>t</sub> mV	EME <sub>direkt</sub> mV
— 53	— 52
— 57	— 55
— 88	— 86
— 93	— 95
—113	—112
—136	—136

c) Az előbbi Ag hüvelyt elektrolitikusan klóroztam és Cl elektródnak használtam HCl oldatokban. A „direkt” mérés ezúttal ugyancsak elektrolitikusan klórozott Ag dróttal történt. Az eredményt a 5. táblázat foglalja össze.

5. Táblázat.

Ag/AgCl/KCl 3,5 n /HCl x n /AgCl/Ag/AgCl/HCl 1 n /KCl 3,5 n  
/AgCl/Ag  
x  $\approx$  0,1 — 0,001

EME <sub>t</sub> mV	EME <sub>direkt</sub> mV
— 78	— 78
— 90	— 90
—119	—117
—131	—132

A két utóbbi táblázat adatai közötti jó egyezés kétségtelenné teszi, hogy a kísérlet közben bekövetkező folyamatok a várakozásnak megfelelően játszódnak le és így a fent leírt módszer a jelzett határpotenciálok mérésére alkalmas.

7. Vizsgálatok kvarcüvegen (előzetes közlés). Az új módszert mindenekelőtt arra használtam fel, hogy a kvarcüveg és elektrolytol-



oldatok közötti határpotenciál természetét tanulmányozzam. A H funkció megvizsgálása céljából a már leírt kvarckockán és ezzel párhuzamosan egy másik kvaregömbön az alábbi kombináció szerint végeztem méréseket:

„Savlánc”:  $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,5 \text{ n } \frac{\text{HCl}}{\text{NaOH}} \text{ } p_h \text{ x/kvarc/HCl } p_h 1/\text{KCl } 3,5 \text{ n}$   
/AgCl/Ag

„Lúglánc”:  $\text{Ag/AgCl/KCl } 3,5 \text{ n } \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \text{ } p_h \text{ x/kvarc/NaOH } p_h 13 /$   
KCl 3,5 n /AgCl/Ag

A koncentrációt  $p_h$  egységekben fejezem ki. A savlánc esetén  $n/10$  HCl-ből indultam ki és a B edény oldatát egészen  $n/10$  NaOH-ig variáltam. A lúgláncnál viszont  $n/10$  NaOH volt a kiindulási állapot és a  $p_h$  csökkentésében  $n/10$  HCl-ig ( $p_h = 1$ ) haladtam.

Az adatok jól voltak reprodukálhatók; az egyezés fokának szemléltetése végett a 6. táblázatban mindegyikfajta kísérletből két sorozatot közlök. Míg a savláncnál a kísérletek felülről lefelé haladtak (növekedő  $p_h$ ), addig a lúgláncnál fordítva, a  $p_h = 13$ -nak megfelelő állapot volt a kezdeti és a kísérlet során a táblázatban felfelé (csökkenő  $p_h$ ) haladtam.

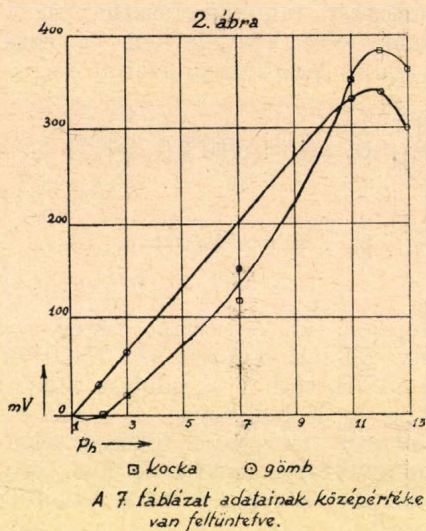
6. Táblázat.

$p_h$	Kvarckocka				Kvaregömb			
	„Savlánc“		„Lúglánc“		„Savlánc“		„Lúglánc“	
	EME mV		EME mV		EME mV		EME mV	
1	0	0	−364	−361	0	0	−297	−295
2	−6	−4	−360	−354	29	27	−264	−265
3	+22	+19	−342	−332	67	64	−235	−229
7	102	108	−226	−235	129	126	−140	−127
11	334	332	+ 5	+ 1	328	335	+ 30	+ 28
12	378	383	23	21	332	338	34	40
13	367	365	0	0	304	300	0	0

A táblázat adatai arra vallanak, hogy a vizsgált potenciálváltozások reverzibilisek, mert akármelyik irányban haladva (sav vagy lúglánc) azonos  $p_h$  változásnak azonos potenciálváltozás felel meg. Kivételt csak a  $p_h = 7$  sor adatai tesznek (deszt. víz) ami valószínűleg a víz  $p_h$ -jának rosszul definiált voltára (szennyezések) vezethető vissza. Látjuk továbbá, hogy megvizsgált  $p_h$  intervallumban elég tekintélyes potenciálváltozások történnek, amelyek nagyságrendje a különböző eredetű kvarcüvegeknél megegyezik.<sup>15</sup> A görbék lefutását a 2. ábra mutatja. A görbéken a sav- és lúglánc adatai egyidejűleg figyelembe vannak véve oly módon, hogy a lúglánc kezdőpontjának

<sup>15</sup> Még egy harmadik gömböt is vizsgáltam, amely 280 mV végértéket adott.





( $p_h = 13$ ) ordinátáját úgy választottam, hogy a végső, 1  $p_h$ -hoz tartozó EME ( $-364$ ,  $-297$  stb.) 0-al essék össze. Az így készült görbék egymást jól fedik. Meg kell jegyezni, hogy a görbék alakja a közbeeső pontok ( $p_h$  4–10) bizonytalansága, illetve hiánya miatt egyelőre még csak hozzávetőleges. A közbeeső pontok felvétele folyamatban van.

Valamennyi görbe közös tulajdonsága, hogy  $p_h = 12$  körül maximuma van. E sajátosság, valamint savanyú oldatok esetén a megközelítőleg logaritmus-lineáris alak nagyon emlékeztet az üvegen Horovitz által felvett hasonló görbékre. Az üveg viselkedését — legalább kvalitatíve — az ionkicseré-

lődési felfogás alapján lehet magyarázni.<sup>16</sup> A kvarcüvegennél ez a magyarázat azonban nehézséggel jár, mert a kvarc ionokat egyáltalában nem, vagy csak alig tartalmaz; az üvegennél könnyen bekövetkezhető kicserélődési adszorpció itt alig lehetséges.

Egyelőre tehát csupán a kísérleti tény megállapítására kell szorítkoznunk és a jelenség helyes elméleti interpretálása céljából a további vizsgálatok eredményét kell bevárnunk.

\*

Jelen dolgozat a Kir. Magy. Pázmány Péter Tudományegyetem III. sz. Kémiai Intézetében készült. Kedves kötelességnek teszek eleget, amikor Dr. Buchböck Gusztáv professzor úrnak állandóan tanúsított meleg érdeklődéséért és nagyszámú értékes tanácsáért e helyen is hálás köszönetemet fejezem ki. Köszönettel tartozom továbbá az Orsz. Magy. Természettudományi Alapnak a nyújtott anyagi támogatásért.

### Eine neue Methode zur Messung von Phasengrenzpotentialen.

Nach einer kurzen Übersicht über elektrische Phasengrenzpotentiale (1) wird der Fall: feste dielektrische Phase-wässrige Elektrolytlösung näher besprochen, und an Hand der vorliegenden Literatur gezeigt, dass eine erschöpfende theoretische Behandlung dieser Potentiale zur Zeit nicht möglich ist (2). Da die bisherige Messmethodik Messungen mit festen, kristallinen Stoffen hohen elektrischen Widerstands nicht ermöglicht, wird eine neue Methode entwickelt (3), die im Wesen die gegenseitige Aufladung zweier sich berührender, nach Aussen isolierter Phasen infolge der Potentialänderung in der Doppelschicht zur quantitativen Messung benützt. Die Methode gestattet die Messung der EMK folgender Konzentrationsketten: Normalelektrode / Lösung / Feste Phase / Lösung / Normalelektrode. Die

$c_1$  (Dielektrikum)  $c_2$

<sup>16</sup> Lúgos oldatokban Na elektródfunkció alakul ki és az üveg vegyes elektróddá válik.



Methode ist in der angegebenen Form direkt zur Messung des Phasengrenzpotentials Quarzglas/wässrige Lösung anwendbar, kann aber mit unwesentlichen Änderungen auf beliebige feste, kristallinische Stoffe ausgedehnt werden. Derartige Versuche sind im Gang. Die Empfindlichkeit der Methode kann mit  $\pm 1,5$  mV angegeben werden. Nach Besprechung der Fehlerquellen (4) und des Versuchsganges (5) werden die durchgeführten Kontrollversuche beschrieben (6). Aus diesen sind besonders Versuch b. und c. (Seite 108) hervorzuheben, in welchen an Stelle der dielektrischen Phase eine Metallelektrode verwendet und die Messung nach der neuen Methode durchgeführt wurde. In diesem Falle war aber auch eine direkte Messung der EMK möglich; die Kettentypen und Resultate sind in Tabellen 4. und 5. zusammengestellt. EMEt bedeutet die indirekt, EMEdirekt die nach der gewöhnlichen Methode erhaltene EMK. Die gute Übereinstimmung der Werte kann als Beweis der Anwendbarkeit der Methode angesehen werden.

Es wird ferner über das Phasengrenzpotential Quarzglas/Elektrolytlösung berichtet (Vorläufige Mitteilung). Das Quarzglas wird auf die H Elektrodenfunktionen geprüft, indem die EMK der Säure-Alkalikette („Savlánc, Kettentypus auf Seite 109) und der Alkali-Säurekette („Lúglánc“, Kettentypus auf Seite 109) ermittelt („Kvarckocka“, und „Kvarcgömb“) wird. Die mit zwei verschiedenen Quarzglasern erhaltenen Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Es zeigte sich eine ziemlich gut reproduzierbare Gesamtdifferenz in der EMK von etwa 300 mV. Der Verlauf der provisorischen Konzentration-EMK Kurven (Konzentration in pH, Figur 2, auf Seite 110) zeichnen sich durch Maxima bei  $pH = 12$  aus. Die Deutung dieser Erscheinung, sowie des Kurvenverlaufes, wird erst nach Abschluss der weiteren, im Gang befindlichen Versuche erfolgen.

## Újabb adatok az arzén biokémiai hatásának ismeretéhez.\*

Páskuj József-től.

### A) Kőszögspórák arzénadszorpciója.

Azok az újabb vizsgálatok, amelyekben Bodnár prof. és munkatársai a réz- és higanyvegyületek hatását a buzakőszögspórákra [*Tilletia tritici* (Bjerk) Winter] tanulmányozták, a réz és higany biokémiai hatásának ismerete szempontjából igen érdekes eredményekre vezettek.

Bodnár, Villányi és Terényi<sup>1</sup> megállapították, hogy a kőszögspórák  $CuSO_4$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$  és  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ -oldatokból jelentékeny mennyiségű rezet (1.1–4.67%-ot) adszorbeálnak. Az adszorpció csak a rézionra terjed ki, az anionokból semmi sem adszorbeálódik. Az adszorbeált réz helyét az oldatban a spórákból kidiffundáló hidrogén- és fémionok foglalják el és az adszorbeált réz, mint réz-fehérje és rézfoszfát kötődik le a spórák falába; a kőszögspórák rézadszorpciója tehát „kémiai adszorpció“.

Bodnár és Terényi<sup>2</sup> kimutatták, hogy a kőszögspórák rézadszorpciójára a  $x = k(c - x)n$  adszorpciós formula érvényes. Az adszorbeált réz csak látszólag öli meg a kőszögspórákat, mert ha a rezet híg sósavval kioldjuk a spórákból, a spórák visszanyerik csirázóképességüket. Rézammóniumsulfátoldattal kezelt spórák a réznek kioldása után sem csiráznak ki, tehát a  $[Cu(NH_3)_4]^{++}$  komplexion — szemben az egyszerű  $Cu^{++}$ -ionnal — behatol a spórákba és azokat véglegesen megöli. Nevezett szerzők megállapítása szerint 0.5% az a legkisebb adszorbeált rézmennyiség, amely még tudja akadályozni a kőszögspórák kicsirázását.

\* Részlet a szerző doktori értekezéséből.

<sup>1</sup> J. Bodnár, J. Villányi u. A. Terényi: Zschr. f. physiol. Chem. 163, 73 (1927).

<sup>2</sup> J. Bodnár u. A. Terényi: Zschr. f. physiol. Chem. 186, 157 (1930).



A nagyon híg rézsóoldatok spóracsírázást gátló hatása szintén a kőüszögspórák rézadszorbeációjában találja magyarázatát.

*Bodnár és Terényi*<sup>3</sup> kísérletei szerint a kőüszögspórák igen érdekesen viselkednek higanyvegyületekkel szemben. A kőüszögspórák higanyadszorbeációja  $\text{HgCl}_2$ -,  $\text{HgBr}_2$ - és  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -oldatokból igen jelentékeny (2,04–10,15% higanyt adszorbeálnak) és higanynak a nyomát sem adszorbeálják  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -oldatból. Az adszorbeáció úgy folyik le, hogy a rosszul disszociáló  $\text{HgCl}_2$ - és  $\text{HgBr}_2$ -ből  $\text{HgCl}_2$  és  $\text{HgBr}_2$  molekulákat, a jól disszociáló  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -ből pedig  $\text{Hg}^{++}$ -ionokat adszorbeálnak a kőüszögspórák. Az adszorbeált  $\text{HgCl}_2$  és  $\text{HgBr}_2$  molekulák, miután lipid tulajdonsággal bírnak, behatolnak a spórák belsejébe és a spórákat véglegesen elpusztítják. Ezzel szemben a  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ -ből adszorbeált  $\text{Hg}^{++}$ -ionok a spórák falába rögzítődnek, ahonnan kioldhatók (talajnedvesség által) és a spórák visszanyerik csírázóképeségüket; ezek szerint a  $\text{Hg}^{++}$ -ión hatásmechanizmusa megegyezik a  $\text{Cu}^{++}$ -ionával. A  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  — amelyből a spórák higanyt nem adszorbeálnak — a spórákra teljesen hatástalan.

Az ismertetett eredményekből az tűnik ki, hogy a kőüszögspórák a fémsóoldatokból csak a fémiókat adszorbeálják, illetve a rosszul disszociáló fémsóknál ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ) sómolekulákat is, ha azok lipid tulajdonsággal bírnak. Ezek alapján érdekesnek ígérkezett olyan fiziológiailag hatásos szervezetlen vegyületek viselkedését a kőüszögspórákkal szemben tanulmányozni, amelyek a hatóalkatrészt az annionban tartalmazzák; erre a célra legalkalmasabbnak kínálkoztak a vízben oldható arzenitek és arzenátok. Emellett kiterjesztettem vizsgálataimat a szerves arzenvegyületek hatásának a tanulmányozására is. Kísérleteimhez a következő arzenvegyületeket használtam:

- a) *arzenitek*:  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,
- b) *arzenátok*:  $\text{H}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ,
- c) *szerves arzenvegyületek*: arsacetin, atoxyl, salvarsan, solarson, kakodylsav, ammonium-amido-phenylarsinsav.

A kőüszögspórák adszorbeációjának meghatározását a következő módon végeztem. Egy 200  $\text{cm}^3$ -es jól záró folyadéküvegbe belemértem egy g kőüszögspórát és hozzáöntöttem a vizsgált arzenvegyületet tartalmazó oldatból 50  $\text{cm}^3$ -t, amelynek arzéntartalmát előzőleg pontosan meghatároztam. Az üszögspórát 15 percig, illetve 24 óráig hagytam az arzénoldattal állani (közben gyakran összeráztam) azután szűrőpapirosra leszűrtem és a szűrlet egy részletében meghatároztam az arzént. Az arzenmeghatározások eredményeit átszámítottam 50  $\text{cm}^3$ -re és a mg-okban kifejezett arzenmennyiségek közötti különbség tizedrésze, ‰-ban kifejezve adta a kőüszögspórák által adszorbeált arzént.

A spóraszűrletben jelenlevő  $\text{As}^{III}$  a *Győry* eljárásával közvetlenül titrálható, figyelembe veendő azonban, hogy az üszögspórák vizes kivonata is fogyaszt 0,1–0,2  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{KBrO}_3$ -oldatot, amelyet az arzéntitráláshoz elhasználódott  $\text{KBrO}_3$ -oldatból le kell vonni. Az  $\text{As}^V$  meghatározása a spóraszűrletben (redukciós desztillálással) úgy történik, amint azt dolgozatom első részében leírtam; külön vizsgálattal győződtem meg itt arról, hogy a spóraszűrletből nem desztillálódik át  $\text{KBrO}_3$ -ot fogyasztó anyag. Az organikus arzént a spóraszűrletben egyszerűen úgy határoztam meg, hogy a szűrlet lemerített részletét

<sup>3</sup> *J. Bodnár u. A. Terényi*: Chem. Ztg. 50, 109 (1926); *Terényi Sándor*: Újabb adatok a réz- és higanyvegyületek biokémiai hatásához. Doktori értekezés Debrecen, 1925.



bepároltam, a maradékot Wöber-szerint ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) elroncsoltam és a továbbiakban a már ismertetett módon jártam el.

Az arzenitekkel és pedig ezeknek 0·5–2% arzént tartalmazó olda-  
taival végzett adszorpciós kísérletek arra az eredményre vezettek,  
hogy az oldatok arzéntartalma az üszögspórakkal való 24 órás össze-  
rázás után sem változott, tehát az arzenitekből a kőüszögspórák arzént  
egyéltalában nem abszorbeálnak.

Az arzenátokkal végezett kísérletekből az tűnt ki, hogy a  
 $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  és  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  vegyületekből a kőüszögspórák szintén nem  
adszorbeálnak arzént, a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -nél azonban már meg lehetett állapí-  
tani, hogy van arzénadszorpció és az erre vonatkozó adatokat a X.  
táblázatban foglaltam össze.

X. táblázat.  
Kőüszögspórák arzénadszorpciója  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -ból.

$\text{H}_3\text{AsO}_4$ -oldatok arzéntartalma %	Adszorbeált As %	
	15'	24h
0·25	0·75	0·75
0·50	0·84	0·84
1·00	0·94	0·97

A X. táblázat adataiból kitűnik, hogy a kőüszögspórák a  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -ból elég jelentékeny mennyiségű arzént tudnak adszorbeálni;  
az adszorbeált arzénmennyiség az oldatok koncentrációjával kis mér-  
tékekben emelkedik, az adszorpció időtartamának emelése nem növeli  
az adszorpciót, mert a 15 perc és 24 óra alatt adszorbeált arzén-  
mennyiségek között nincs különbség. Annak a megvizsgálására, hogy  
az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -ból történő arzénadszorpció megfordítható-e, vagyis hogy  
az adszorbeált arzén vízzel kimosható-e a spórákból, az arzénoldattal  
kezelt és leszűrt üszögspórát a szűrőn desztillált vízzel jól kimostam  
és a  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ -val elroncsolt spórákban meghatároztam az arzént.  
Az eredményeket a XI. táblázat tartalmazza.

XI. táblázat.  
 $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -ból adszorbeált arzén kimosása.

$\text{H}_3\text{AsO}_4$ -oldatok arzéntartalma %	Vízzel való kimosás után visszamaradtadszorbeált As%		Adszorbeált As hány %-a mosható ki vízzel	
	15'	24h	15'	24h
0·25	0·20	0·20	73·3	73·3
0·50	0·19	0·20	77·4	76·3
1·00	0·20	0·19	78·7	80·4



A XI. táblázatban közölt adatok szerint a kőüszögspórák által az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -oldatból adszorbeált arzén nagy része — kereken háromnegyed része — vízzel kimosható, tehát az adszorbeáció jórésztben megfordítható, vagyis egyszerű fizikai adszorbeáció. A vízzel ki nem mosható arzén — amelynek mennyisége független az adszorbeációhoz használt  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -oldatok töménységétől — kémiaiilag kötődik le a kőüszögspórákban. Az arzén ezen kémiai lekötésének közelebbi természetére vonatkozólag felvilágosítással szolgál a következő megfigyelésem. Ha a kőüszögspórák vizes kivonatát az adszorbeációs kísérletekhez használt arzenitek és arzenátok oldataival összeöntöttem, 24 órai állás után azt tapasztaltam, hogy csak az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -at tartalmazó oldatból — tehát amelyből a kőüszögspórák egyedül adszorbeáltak arzént — vállott ki csapadék, a többi arzenvegyület a spórákivonattal nem reagált. A kiváltott csapadékról megállapítottam, hogy fehérje természetű, bír és arzént is tartalmaz és pedig vízzel ki nem mosható formában. A fehérjecsapadék arzéntartalmára vonatkozólag azt találtam, hogy 1 g kőüszögspóra vizes kivonatából  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  hatására kiváló csapadék arzéntartalma — 1 g spórára számítva — középértékben 0.20%, vagyis annyi, amennyi a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -oldattal kezelt üszögspórában vízzel való kimosás után visszamarad. Ezek szerint véglegesen bebizonyítottnak vehető, hogy a kőüszögspórák által a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -ból adszorbeált és vízzel ki nem mosható arzén, fehérjéhez kötve marad vissza a spórákban. Ez a reakció a spórafehérje és a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  között nem folyhat le a spórák belsejében, vagyis a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  nem hatolhat be a spórákba, mert a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -val kezelt spórák nedves talajon — amint erről később részletesebben lesz szó — kicsiráznak, a reakció tehát csakis olyan módon folyhatik le, hogy a spórákból kioldódó fehérje reagál az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -val, a keletkezett arzéntartalmú fehérjecsapadék burokszerűen bevonja a spórát és ezáltal megakadályozza a spórák táploldaton való kicsirázását. A nedves talajon való csiráztatásnál a talajnedvesség kioldja a fehérjecsapadékból az arzént, miáltal a spórák visszanyerik csirázókéességüket.

A c) alatt felsorolt szerves arzenvegyületek közül egyedül a salvarsan volt az, amelyből a kőüszögspórák arzént adszorbeáltak; az erre vonatkozó adatok a XII. táblázatban találhatók, amelyekből kitűnik, hogy a kőüszögspórák függetlenül a salvarsanoldatok töménységétől és a kísérleti időtől egyenlő mennyiségű arzént adszorbeáltak. Ugyancsak a XII. táblázatban közlöm azokat az adatokat is, amelyek szerint a salvarsanból adszorbeált arzén a kőüszögspórákból vízzel egyáltalában nem mosható ki, vagyis az arzenadszorbeáció itt nem megfordítható. Az arzént a vízzel kimosott spórákban itt is úgy határozott meg, mint az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -val végzett adszorbeációs kísérleteknél.

A kőüszögspórák vizes kivonata salvarsannal nem ad csapadékot, tehát a salvarsanból történő arzenadszorbeáció nem úgy folyik le, mint a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -nál, vagyis az adszorbeált arzén nem fehérjéhez kötődve marad vissza a spórákban. Annyi biztos, hogy a salvarsanból történő arzenadszorbeáció sem idéz elő mélyebbre ható változást a kőüszögspóráknál, mert a salvarsannal kezelt spórák nedves talajon ugyancsak kicsiráznak.



XII. táblázat.

Kőszögspórák arzénadszorbeíója salvarsanból.

Salvarsan-oldatok arzéntartalma ‰	Adszorbeált As ‰		Vízze való kimosás után vizamaradtadszorb. As‰	
	15'	24h	15'	24h
0·08	1·08	1·12	1·11	1·13
0·16	1·03	1·14	1·10	1·11
0·24	1·08	1·13	1·08	1·12
0·32	1·12	1·11	1·15	1·10

B) Adszorbeált arzén hatása a kőszögspórák csirázására.

Az irodalomban egyedül *Binz* és *Bausch*<sup>4</sup> tanulmányozták néhány arzénvegyület hatását az üszögspórákra (*Ustilago Hordei*), a közölt adatokból azonban semmiféle biztos következtetést nem lehet levonni.

A kőszögspórák csiráztatására 0·1‰  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oldat vagy nedves iszapolt talaj bizonyult a legalkalmasabbnak. A csiráztatási kísérletek keresztülvitelét illetőleg utalok *Bodnár* és *Terényi*<sup>18</sup> egyik közleményére, ahol minden szükséges tudnivaló részletesen megtalálható. A spóracsirázás mértékének a jelölése 0, 1, 2, 3, 4, 5 indexszámokkal történik, amelyek értelme a következő:

Indexszám:	0	1	2	3	4	5
Csirázó spórák ‰-a:	0‰	1‰-ig	5‰-ig	10‰-ig	40‰-ig	50‰-on felül.

A XIII. és XIV. táblázatokban közölt csiráztatási kísérletekhez használt kőszögspórák kezelése az arzénsóoldatokkal úgy történt, hogy az arzénvegyület bizonyos töménységű oldatával (táblázatokban fel vannak tüntetve) való 1/2 órai gyakori rázogatós után leszűrt spóraanyagot desztillált vízzel jól kimostam és szobahőfokon történő szárítás után állítottam be vele a csiráztatási kísérletet.

A XIII. táblázat adatai szerint a vizsgált szervetlen arzénvegyületek közül egyedül a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  mutatkozott hatásosnak, a vele kezelt kőszögspórák egyáltalában nem csiráztak ki. Ezzel szemben a többi arzénvegyület teljesen hatástalannak bizonyult (a  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  töményebb oldatban valamelyest hatásos volt, anélkül azonban, hogy a spórák kicsirázását teljesen meg tudta volna akadályozni), a spórák csirázására semmiféle gátló hatással nem voltak, a velük kezelt spórák ép úgy kicsiráztak, mint a semmivel sem, illetve csak vízzel kezelt kontrollspórák.

<sup>4</sup> A. Binz u. H. Bausch: Zschr. f. angew. Chem. 41, 241 (1922).



## XIII. táblázat.

Arzénsóoldatokkal kezelt kőüszögspórák csirázása  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oldaton.

Kísérleti arzénvegyület	Kísérleti oldatok arzén- tartalma ‰	Spóracsirázás indexszáma				
		3.	5.	7.	10.	15.
		napon				
$\text{H}_3\text{AsO}_3$	0.25	5	—	—	—	—
	0.50	4	4	5	—	—
	1.00	3	3	3	3	3
$\text{Na}_3\text{AsO}_3$	0.25	5	—	—	—	—
	0.50	5	—	—	—	—
	1.00	5	—	—	—	—
$\text{K}_3\text{AsO}_3$	0.25	5	—	—	—	—
	0.50	5	—	—	—	—
	1.00	5	—	—	—	—
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	0.25	0	0	0	0	0
	0.50	0	0	0	0	0
	1.00	0	0	0	0	0
$\text{Na}_2\text{HAsO}_4$	0.25	5	—	—	—	—
	0.50	5	—	—	—	—
	1.00	5	—	—	—	—
$\text{K}_2\text{HAsO}_4$	0.25	5	—	—	—	—
	0.50	5	—	—	—	—
	1.00	5	—	—	—	—
Kontroll	—	5	—	—	—	—

Hasonló kísérleteket végeztem a *c)* alatt felsorolt szerves arzénvegyületekkel is; az eredmények részletes közlésétől helyikimélés szempontjából eltekintek és csak a végeredményről számolok be, amely szerint a vizsgált szerves arzénvegyületek közül a *salvarsan* tudta csak a kőüszögspórák kicsirázását megakadályozni, a többi szerves arzénvegyület a velük kezelt spórák kicsirázását egyáltalában nem gátolta.

Ezekből az eredményekből az tűnik ki, hogy csakis azok az arzénvegyületek ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , *salvarsan*) voltak hatással kőüszögspórákra, illetve tudták a spórák kicsirázását tápoldaton megakadályozni, amelyekből a spórák képesek voltak arzént adszorbeálni. *Az adszorbcio és a biológiai hatás között tehát szoros összefüggés áll fenn*, azok az arzénvegyületek, amelyekből nincs adszorbcio, biológiailag hatástalanok, tehát az adszorbcio kísérletekből előre következtetni lehet az arzénvegyületek biológiai hatására.

Arra a kérdésre, hogy vajjon az  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -val vagy *salvarsannal* kezelt kőüszögspórák ki nem csirázása jelenti-e egyszersmind azok



végleges elpusztítását, feleletet adnak ezekkel a spórákkal iszapolt nedves talajon végzett s a XIV. táblázatban közölt csiráztatási kísérleteim.

XIV. táblázat.

$H_3AsO_4$ - és salvarsannal kezelt kőszögspórák csirázása nedves talajon.

Kísérleti arzenvegyület	Kísérleti oldatok arzentartalma %	Spóracsirázás indexszáma			
		4.	6.	10.	15.
		napon			
$H_3AsO_4$	0.25	3	5	—	—
	0.50	1	5	—	—
	1.00	1	5	—	—
Salvarsan	0.04	0	5	—	—
	0.08	0	5	—	—
	0.16	0	4	5	—
	0.32	0	3	4	5
Kontroll	—	3	5	—	—

A XIV. táblázatból az tűnik ki, hogy az  $H_3AsO_4$ -val és salvarsannal kezelt kőszögspórák nedves talajon kicsiráznak, tehát ezek az arzenvegyületek sem ölték meg a spórákat. Ebben az esetben az adszorbeált arzén oly módon hatott, hogy nem hatolt be a spórák belsejébe, hanem csak a spórák falába kötődött meg (az  $H_3AsO_4$ -ból adszorbeált arzén fehérjéhez kötődik) és ezáltal megakadályozta azok kicsirázását ( $Ca(NO_3)_2$ -oldaton.) Nedves talajra szórva ezeket a spórákat, a talajnedvesség (szemben a  $Ca(NO_3)_2$ -oldattal) a spórák falából az arzént kioldotta, miáltal a spórák visszanyerték csiraképességüket.

Igen érdekes eredménnyel végződtek azok a kísérleteim, amelyekben a spórákat az arzénsóoldatokkal való kezelés után nem mostam ki vízzel, ebben az esetben tehát a spórák felületükre tapadt arzénsóoldattal száradtak ki. Ezekkel a spórákkal nedves talajon végzett csiráztatási kísérletek eredményeit a XV. táblázat tartalmazza.

A XV. táblázatból azt lehet kiolvasni, hogy az *arzenitek és arzenátok biológiai hatása között nagy különbség van*, ha a spórák olyan módon kezeltetnek az arzénsóoldatokkal, hogy a spórák felületére tapadt arzénsóoldatot beszáradni hagyjuk. Ilyen módon az arzenitek elpusztítják a spórákat, az arzenátok pedig teljesen hatástalanok. Ez a jelenség úgy magyarázható, hogy a beszáradás folyamán a spórák felületére tapadt és egyre jobban bekonzentrálódó arzenitoldat már behatol a spórák belsejébe és ennek folytán azok elpusztulását okozza.

A szervetlen és szerves arzenvegyületek biokémiai hatását a kőszögspórákra tanulmányozó kísérleteim olyan eredményekre vezettek, amelyek az arzén biológiai hatásának ismerete szempontjából újaknak tekinthetők. Kísérleteim alapján a kőszögspórák különösen alkalmas és könnyen hozzáférhető kísérleti objektumnak kínálkoznak az arzenvegyületek biológiai hatásának összehasonlító tanulmányozására.



## XV. táblázat.

Arzénsóoldatokkal beszáradt kőszögspórák csirázása nedves talajon.

Kísérleti arzénvegyület	Kísérleti oldatok arzén- tartalma ‰	Spóracsirázás indexszáma				
		3.	5.	7.	10.	15.
		napon				
$H_3AsO_3$	0·25	0	0	0	0	0
	0·50	0	0	0	0	0
	1·00	0	0	0	0	0
$Na_3AsO_3$	0·25	0	0	0	0	0
	0·50	0	0	0	0	0
	1·00	0	0	0	0	0
$K_3AsO_3$	0·25	0	0	0	0	0
	0·50	0	0	0	0	0
	1·00	0	0	0	0	0
$H_3AsO_4$	0·25	3	5	—	—	—
	0·50	1	5	—	—	—
	1·00	1	5	—	—	—
$Na_2HAsO_4$	0·25	3	5	—	—	—
	0·50	3	5	—	—	—
	1·00	3	5	—	—	—
$K_2HAsO_4$	0·25	3	5	—	—	—
	0·50	3	5	—	—	—
	1·00	3	5	—	—	—
Kontroll	—	3	5	—	—	—

\*

Dolgozatomat a m. kir. Növénybiokémiai Intézetben és a debreceni Tisza István Tudományegyetem Orvosi Vegytani Intézetében készítettem. Hálás köszönettel tartozom *dr. Bodnár János* egyetemi ny. r. tanár és *dr. Terényi Sándor* kir. vegyész uraknak, akik munkámat elejétől végig irányították és nagybecsű útbaigazításaikkal állandóan támogatták.

### Neue Beiträge zur Kenntnis der biochemischen Wirkung des Arsens.

Von József Páskuj.

Die Weizensteinbrandsporen adsorbieren aus  $H_3AsO_4$  und Salvarsan eine beträchtliche Menge Arsen, aus anderen anorganischen (Arsenite, Arsenate) und organischen (Arsacetin, Atoxyl, Solarson, Kakodylsäure etc.) Arsenverbindungen aber keines. Das adsorbierte Arsen tötet die Sporen nicht, sondern wirkt nur verhindernd auf die Sporenkeimung. Jene Arsenverbindungen aus welchen keine Arsenadsorption stattfindet sind auf die mit ihnen behandelten und mit Wasser ausgewaschenen Sporen ganz wirkungslos. Wenn man die mit Arsenit- und



Arsenatlösungen behandelten Sporen ohne Abwaschen, also mit der auf der Sporenoberfläche haftenden Arsenlösung trocknen lässt, so zeigt sich, dass die Arsenite die Sporen töten, dagegen die Arsenate gar keine schädliche Wirkung auf die Sporen üben. Die, während des Trocknens der Sporen einkonzentrierte Arsenitlösung dringt in das Innere der Sporen ein.

## Könyvismertetés.

**Handbuch der Schwefelsäurefabrikation.** Írta: *Dr. Ing. Bruno Waeser.* Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg u. Sohn Akt. Ges. Braunschweig. 2036 old. 1930.

A most megjelent hatalmas munka *Lunge* azonos című munkájának 1916-ban megjelent IV. kiadása alapján készült, teljesen átdolgozva, mert a kénsavipar az elmúlt 14 esztendőben nagyon fejlődött (ezen idő alatt több mint 3500 új szabadalom adatott) és a *Lunge*-féle munka nagy részben elavult.

Szerzőt az a gondolat vezette munkája megírásánál, hogy *Lunge* kiváló könyvét úgy dolgozza át, hogy abban minden újítás legyen és nemcsak a gyakorlati vagy kutató vegyésznek legyen segédkönyve hanem haszonnal forgathassa a kohász, kereskedő és vállalkozó is. Ezért kitért a termékek értékesítési lehetőségeire, költségszámításokat közöl és kimerítő statisztikát a folyó év márciusáig terjedő adatokkal. A kibővített fejezetek természetesen azt vonták maguk után, hogy olyan fejezeteket, amelyek változatlanul maradhattak volna nagyon le kellett rövidíteni, hogy a könyv terjedelme ne nőjön túlnagyra, sőt néhol csak rövid utalást találunk *Lunge* könyvének megfelelő fejezetére.

A munka 3 részre oszlik. Az első rész a kéndioxid gyártásával foglalkozik. A kénsavgyártás történeti fejlődésének rövid ismertetése után, a nyersanyagok (kén, kéntartalmú termékek, kénes érc) kitermelési módjait és az anyagok sajátosságait írja le. Ugyancsak az első részben találjuk a részletes leírását azon saválló anyagoknak, melyek a kénsaviparban nélkülözhetetlenek. A kén oxidációs vegyületeinek és a kénsaviparban előforduló kémiai vizsgálati módszerek ismertetése után a kéndioxid nagyipari előállításának leírása következik.

A munka második részében (849—1426. lap) kénsavnak kamrákban és tornyokban való előállítását találjuk leírva a legnagyobb részletességgel és mindenütt az eredeti leírás illetőleg szabadalomra való utalással. Ebben a részben van még a kénsav töményítési eljárások leírása is.

A harmadik rész a modern kénsavipari eljárás a kontakt kénsavgyártás a legrégebb próbálkozásoktól a legújabb szabadalmakig. Ide csatlakozik egy fejezet egyéb kénsavgyártási eljárásokról, a különböző eljárások költségszámításai az értékesítési lehetőségek és rentabilitás számítása. Az utolsó fejezet kimerítő statisztika az egész világra kiterjedő adatokkal a legújabb időkig.

A munka sok gondosan rajzolt ábrával és fényképekkel van illusztrálva és kiállításán is látszik, hogy a kiadó nem sajnálta a költségeket, mikor *Lunge* világhírű munkájának újabb kiadását határozta el és annak megírására a saviparban sok évet eltöltött szerzőt kérte fel.

*Dr. Plank Jenő.*















# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

**ILOSVAY LAJOS**  
TISZTELETI ELNÖK

**ZEMPLÉN GÉZA**  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

**BUCHBÖCK GUSZTÁV**  
**SZARVASY IMRE**

**BUGARSZKY ISTVÁN**  
**VARGA JÓZSEF**

**KARLOVSZKY GEYZA**  
**'SIGMOND ELEK**

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**PLANK JENŐ**

1930. AUGUSZTUS

XXXVI. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## T A R T A L O M.

	Oldal
<i>Gerecs Árpád:</i> Adatok a barbaloin ismeretéhez . . . . .	121
Kis rézmennyiségek elektroanalitikai meghatározása . . . . .	129
<i>Hanák Mária:</i> Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	131

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelevonásokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül.**

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendők (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chémia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyaníde jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki a dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobbszabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. AUGUSZTUS

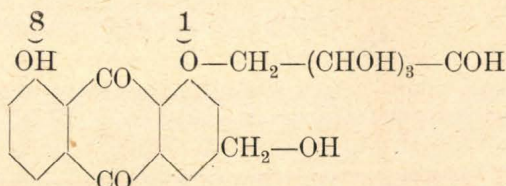
8. FÜZET.

## Adatok a barbaloin ismeretéhez.

Gerecs Árpád-tól.

— A kir. József Műegyetem szerves kémiai tanszékén készült dolgozat. —

A barbaloinon végzett kutatások és főképen *E. Lèger*-nek<sup>1</sup> munkálatai alapján a ma képviselt álláspont az, hogy a barbaloin az emodinnak a d-arabinózzal létesített glykozidja, melyben a cukor és az aglikon közti kötés a cukornak nem az első szénatomján van és a következő szimbolummal ábrázolható:



Az eddigi kísérleti tényekből azonban nem látom igazolva sem azt, hogy az aglikon feltétlenül az aloemodin, sem azt, hogy a cukor a barbaloinban d-arabinoz.

Gondolatom kiindulópontja az, hogy — mint azt *Lèger* is megállapítja — a barbaloin nem tartozik a híg savakkal hasítható glükózidok közé. Ha már most *Lèger*-nek hat hónapig tartó barbaloinbontását szem előtt tartom, nem jutok feltétlenül arra a megállapításra, amire *Lèger*, *Tschirch*, majd *Oesterle*, akik megfigyelték, hogy a levegő oxidáló hatására emodin keletkezik a barbaloinból. Az aloeban is a barbaloinnak állandó kísérője az emodin, aminek ugyancsak a fenti jelenség a legkézenfekvőbb magyarázata. Sőt az emodint a barbaloinból csakis oxidációval állíthatjuk elő. Igen közelfekvő tehát az a gondolat, hogy az emodin nem hidrolizises bomlás, hanem oxidáció révén keletkezik a *Lèger*-féle művelet folyamán is. Így abból a barbaloin molekulából, melyből emodin képződik, cukor nem hasad le, mert az eloxidálódik. Eszerint az aloemodin és a d-arabinoz nem egyazon molekula barbaloinból képződik, hanem egymástól függetlenül két molekula barbaloinból.

Másrésről, mivel a barbaloin savakkal nem bontható és a Fehling-oldatot redukálja, a cukor és az aglikon között a kötés nem normális glükozidkötés az első szénatomon át, hanem csak éterkötés

<sup>1</sup> *E. Lèger* Annales de Chimie [IX.] 6, 318 (1916).



lehet, vagy ami nem valószínű, oxigénhid nélküli közvetlen kötés az első szénatom kivételével bármely szénatomon át. Ha pedig a kapcsolás éterkötés, akkor az, mint minden éterkötés, erősebben ható reagensekkel elbontható, másrészt pedig a cukor aldehid csoportja kimutatható. Ha ellenben nincs éterkötés, hanem közvetlen kapcsolás a cukorrész egyik szénatomja és a mag között, akkor korántsem lehetetlen az, hogy mivel a cukor egyes szénatomjai, illetőleg a cukor és az aglikon között egyforma a kötés, a cukor kevesebb szénatommal hasad le a barbaloin molekuláról, mint ahánnyal abban jelen volt.

*Léger* alkoholos sósavon kívül mással nem bontja a barbaloint; az aldehid csoport jelenlétét csupán azzal igazolja, hogy a barbaloin a Fehling-oldatot redukálja. Ez azonban nem bizonyíték, mert azt más redukáló csoport is megteheti.

A fentiek figyelembe vételével végeztem kísérleteimet azzal a céllal, hogy egyrészt a szokásos aldehid kimutatói módszerekkel az aldehidcsoport jelenlétét igazoljam, másrészt felhasítsam a barbaloinban a cukor és az aglikon között feltételezett éterkötést.

\*

Kísérleteim számára szükségem volt a barbaloinon kívül a barbaloin-acetátra. A *Léger* által leírt pentaacetát amorf termék, így célszerűnek mutatkozott egy teljesen acetilezett kristályos barbaloinacetát előállítása. Ecetsavanhidriddel és vízmentes cinkkloriddal 40–50 fokig menő hőfokon sikerült egy kristályos acetátot előállítanom, melynek forgatóképessége kloroformban  $[\alpha]_D = -32,53^\circ$  és olvadáspontja 128–129°. A  $C_{20}H_{18}O_9$  tapasztalati képletet véve alapul, ez az acetát hét acetilt tartalmaz. Eszerint a barbaloin kilenc oxigénjéből hét a hidroxil gyökök számára van lefoglalva, kettő pedig az antrachinon-részben foglal helyet. Ebből viszont az következik, hogy a barbaloinban nincs éterkötés, ami ellentmondásban van *Léger* megállapításaival.

Más úton készült barbaloinacetátok amorf termékek és acetiltartalmuk kisebb, mint a fenti kristályos terméké. Ki kell emelnem ezek közül két amorf acetátot, melyek piridinnel és ecetsavanhidriddel készültek. Forgatóképességük az acetilezés időtartama szerint  $[\alpha]_D = -26,83^\circ$ , illetőleg  $-40,99^\circ$ ; az acetiltartalom ellenben ugyanaz, mint a kristályos acetát esetében. Ha pedig a kristályos acetátot piridinnel kezelem melegén, amorf terméket kapok, melynek forgatóképessége  $[\alpha]_D = -40,2^\circ$ . Tehát a piridin hatására a forgatóképesség mindkét esetben ugyanazon határig nő. Ennek valószínű magyarázata az, hogy az acetilezés folyamán  $\alpha$ - és  $\beta$ -barbaloinacetát keveréke keletkezik és a piridin az egyensúlyi helyzetet a  $\beta$ -barbaloin felé tolja el.

Az acetátok elszappanosításával nyert termékek forgatóképessége is izomér átalakulásról tanuskodik. Ha nátriummetiláttal szappanosítom a kristályos acetilterméket, *Léger*-rel ellentétben kristályos terméket kapok, mely mint a barbaloin, vízből átkristályosítható. De sem kristályvíz-tartalma, 3,43%, sem forgatóképessége,  $[\alpha]_D = -11,66^\circ$  (jégecetben), nem mutat barbaloinra vagy izobarbaloinra. Redukálóképessége 43,53% (glükózra számítva), ami azt mutatja, hogy a termék teljesen dezacetilezett. Acetilkloriddal készült amorf acetátból szintén kristályos terméket kapok elszappanosítással, de még magasabb forgató-



képességgel,  $[\alpha]_D = -31,22^\circ$ . Az adatok azt mutatják, hogy eddig nem jellemzett izomérátalakulással állunk szemben.

A barbaloinban feltételezett aldehidesoport közvetlen kimutatására vonatkozó kísérleteim során a fenilhidrazinnal és hidroxilammal előállított termékek csak nyomokban tartalmaznak nitrogént. A benzidinnel kapott termék 2,07% nitrogént tartalmaz a számított 4,9%-kal szemben; difenilhidrazinnal pedig az ugyanolyan körülmények között előállított termékek nitrogéntartalma ingadozó: 2,62%, 3,88%, 1,48% a számított 4,93%-kal szemben. Ezek szerint a termékek csak szennyezéskép tartalmaznak nitrogént.

Sósavas alkohol hatására a szabad aldehidesoport etilglükózidot ad, ami a redukálóképesség eltűnésével jár. Barbaloin 60 órai sósavas abs. alkohollal való forralás után sem veszített redukálóképességéből.

Titántetrakloriddal azzal a céllal végeztem kísérleteket, hogy egy, a cukor első szénatomjában helyettesített klórszármazékot állítsak elő a barbaloinból, ami a szabad aldehidesoport jelenlétét igazolná. Kísérleteim során egy esetben sem sikerült olyan terméket előállítanom, mely elszappanosítással lehasítható, tehát a kívánt helyen helyettesített halogént tartalmazott volna.

Brómvíz vagy metilalkoholos brómoldat hatására vizes, illetőleg metilalkoholos közegben barbalointetrabromid keletkezik. Mindkét módon előállított termék azonos a *Léger* által leírt tetrabromiddal. A bróterméket azért állítottam elő, hogy redukálóképességét megállapítsam: a Fehling oldatot nem redukálja. Ez azt mutatja, hogy ha szabad aldehidesoport van a barbaloinban, az oxidálódott, hacsak nincs a cukor és az antrachinon rész közt egy olyan csoport, mely egyszerű brómadddícióval elveszti redukálóképességét. Ellene szól az aldehid jelenlétének az, hogy a cukrok aldehidesoportjának oxidálása nem megy végbe pillanatszerűen, mint a barbaloin brómozása, ahol a bróm további hatását meggátolja még az, hogy a vizes oldatban végzett brómozásnál a brótermék azonnal kiválik csapadék alakjában.

Közel ilyen eredményre jutottam a kristályos barbaloinacetát brómozása esetében. Metilalkoholos közegben brómoztam. A brómozás itt hosszabb időt vesz igénybe, mivel dezacetilezés megy végbe. A termék a Fehling-oldatot nem redukálja és összetételében legközelebb áll egy diacetiltetrabrom barbaloinhoz.

A barbaloinból sem eredeti állapotában, sem híg savakkal való forralás után Tollens szerinti desztillációval fufurolt nem kaptam. Tehát, mint azt *Léger* is leszögezi, híg savakkal a barbaloin nem hasítható.

Megismételtem a *Léger*-féle barbaloinbontást sósavas alkohollal. De 24 órai forralás után, illetőleg 3 havi állás után semmi pentózt, két évi állás után pedig a reakciókeverékben Tollens szerinti desztillációval az összes pentóznak csak 12,6%-át tudtam kimutatni. Ez ellentmondásban van *Léger* eredményeivel.

Erélyesebb savhatásra az éterkötés általában felhasad. Ezért kipróbáltam néhány bevált módszert a barbaloin felhasítására.

Jégecetes brómhidrogénben reagáltattam kristályos és amorf barbaloinacetátot kloroformos oldatban, szobahőfokon különböző ideig, különböző töménységben. Az eredmény minden esetben ugyanaz volt:



a barbaloin nem hasadt szét, hanem részlegesen dezacetilezett keveréktermékeket kaptam vissza, könnyen lehasítható halogén nélkül.

Ugyanígy eredménytelen volt kristályos barbaloinacetát reagáltatása foszforpentabromiddal benzolos oldatban forralással. Könnyen lehasítható halogént itt sem kaptam. A reakció folyamán a barbaloinacetát részben dezacetileződött és csak roncsolással leszakítható brómot vett fel. Az elkülönített termék sárgásbarna amorf por. Eredményes a kísérlet annyiból, hogy egy új származékát adja a barbaloinnak: a tetraacetildibrombarbaloint, 23,6% acetyl- és 21,96% brómtartalommal és 120—125° olvadásponttal.

Az alábbi kísérleteknél a reakciótermékekben a Tollensféle desztillációval kémleltem pentóz után. Az eredmény kivétel nélkül negatív.

1. Barbaloin, foszforoxiklorid és foszforpentaklorid két órai forralással.

2. Barbaloinacetát és aluminiumtriklorid benzolos oldatban két órai forralással.

3. Barbaloin és nátriumperoxid vizes oldatban 80—85°-on.

4. Barbaloin és hidrogénperoxid

a) nátriumacetát jelenlétében,

b) ferroszulfát jelenlétében hűtés nélkül,

c) ferroszulfát jelenlétében hűtéssel.

Végül megkísértem ecetsavanhidrid és kénsav segítségével bontani a barbaloint a cellulóz acetolizisének mintájára. Ott acetilezés és hidrolízis történik egyidejűleg, ezért volt remélhető, hogy ez úton sikerül a barbaloinból a cukor acetátját elkülöníteni. A nyers barbaloinnal végzett kísérlet minden mintája, amit a 12 napos reakció folyamán megvizsgáltam, csak annyi fufurolt adott, hogy az csakis a barbaloinban szennyezéskép eredetileg is jelenlevő pentózból származhatik.

Kísérleteim eredményei legnagyobbbrészt ellentmondásban vannak *Léger* feltevéseivel. Kétségtelen az, hogy cukor van a barbaloinban. Ezt igazolja a barbaloin forgatóképessége, a barbaloinacetátokból elszappanosítással kapott termékeknek a barbalointól eltérő forgatóképessége és a kristályos barbaloinacetát forgatóképességének változása piridin hatására. Optikai izomeriával állunk szemben, ami cukor jelenlétére vall. A cukor aldehidsoportja azonban nem szabad, mert fenilhidrazin, hidroxilamin, benzidin, difenilhidrazin, sósavas alkohol, valamint titáنتetraklorid hatására sem keletkezett oly termék, mely aldehidsoport jelenlétét igazolná. *Léger* szerint a cukor egy oxigén segítségével kapcsolódik az aglikonhoz. Ha ez fennáll, akkor az éterkötés erősebb savhatásra felszakad. Ezzel szemben sósav, jégecetes brómhidrogén, foszforpentabromid, foszforoxiklorid és foszforpentaklorid, aluminiumtriklorid, ecetsavanhidrid és konc. kénsav esetében a molekula kettéhasadása nem következett be. Tehát a cukor és aglikon közt nincs éterkötés. A kristályos barbaloinacetát elemzése is ezt igazolja. Hét acetylgyököt tartalmaz, ha az acetiltartalmat *Léger* tapasztalati képlete alapján számítom, ez esetben pedig a kilenc oxigénből kettő az antrachinon csoport, hét pedig a hidroxilok számára van lefoglalva és az éterkötés számára nem marad oxigén.



Mindez azt mutatja, hogy a kötés a cukornak első szénatomján van, de ez nem glükózid kötés, hanem egy annál ellentállóbb kapcsolódás.

### Kísérleti rész.

Kísérleteimhez Barbados-aloéból nyert *Merck*-féle aloint használtam, részben tisztítás nélkül, részben pedig metilalkoholból átkristályosított formájában.

A *Merck*-féle kereskedésbeli aloin forgatóképessége etilacetátban:

$$[\alpha]_D^{26} = \frac{13,6648 \times (-0,48)}{0,8998 \times 0,3042} = -23,95^\circ$$

Tisztítás céljából metilalkoholból négyszer átkristályosítom. 100 g aloinra először 200 cm<sup>3</sup> metilalkoholt veszek, a további átkristályosításoknál fokozatosan kevesebbet. Így olyan terméket kapok, melynek forgatóképessége a további átkristályosítással már nem változik. Szennyezéskép tartalmaz ugyan kevés izobarbaloint, de mivel kísérleteim eredményeire az izobarbaloin szennyezés semmiféle befolyással nincs, nem is tisztítottam meg attól.

Az átkristályosított barbaloin forgatóképessége etilacetátban:

$$[\alpha]_D^{26} = \frac{13,6940 \times (-0,15)}{0,3000 \times 0,9020} = -7,6^\circ$$

$$\text{jégecetben } [\alpha]_D^{20} = \frac{16,1496 \times 0,04}{1,0774 \times 0,4912} = +1,22^\circ.$$

Egy másik átkristályosítás alkalmával nyert termék forgatóké-

$$\text{pessége jegécetben } [\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times 0,15}{0,7354} = +3,06^\circ.$$

Víz tartalma (vákuumpisztolyban víz fölött szárítva): 0,7594 g bemérés; 0,0386 g súlyvesztés; 5,08%.

Redukálóképessége (meghatározás Bertrand szerint): 0,1040 g bemérés; 13,32 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0440 g glükóz; 42,31% (glükózra számítva). Vízmentes anyagra átszámítva: 44,57%.

### Amorf barbaloinacetát

*Acetilezés ecetsavanhidriddel és acetilkloriddal.* 5 g tisztított barbaloint leöntök 25 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidriddel és 5 cm<sup>3</sup> acetilkloridot adok hozzá. Az acetilklorid hatására enyhe melegedés közben a barbaloin oldatba megy. Ezután egy órán át vízfürdőn melegítem, majd vízbe öntöm a reakciókeveréket. Az olajosan kivált acetyltermékről leöntöm az anyalúgot, friss vizet öntök rá, mire megdermed. Víz alatt porítom, leszivatom és vízzel mosom. A jól leszivatott terméket 20 cm<sup>3</sup> alkoholban oldom és az oldatot vízbe öntöm. A kivált terméket leszivatás és vízzel való mosás után vákuumexsikkátorban konc. kénsav fölött megszáritom. A termék 5,9 g. Olvadáspontja: 80 foknál



összeesik, 92—95 foknál olvad. Sárga amorf por. Alkoholes oldatából beoltásra kevés kristályos acetát válik ki.

Acetiltartalma: 0,2736 g bemérés; 26,24 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH; 41,25%. Hexaacetilbarbaloin számított acetiltartalma C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>15</sub> alapján: 39,45%; a heptaacetilbarbaloiné C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>O<sub>16</sub> alapján: 43,25%.

*Acetilezés acetilkloriddal.* 5 g tisztított barbaloinra 25 cm<sup>3</sup> acetilkloridot öntök. Melegedés nélkül oldódik a barbaloin. Egy órai szobahőfokon való állás után vízbe öntöm. A feldolgozás ugyanaz, mint a fenti kísérletnél. A termék sárga amorf por, súlya 6,0 g. Olvadáspontja: 80°-nál összeesik, 94—96°-on olvad.

Acetiltartalma: 0,2962 g bemérés; 25,83 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH; 37,51%. A pentaacetilbarbaloin C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>O<sub>14</sub> alapján számított acetiltartalma 35,13%; a hexaacetilbarbaloiné 39,45%.

### *Acetilezés piridinnel és ecetsavanhidriddel.*

1. 5 g tisztított barbaloinra 30 cm<sup>3</sup> abs. piridint és 30 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidridet öntök. A barbaloin gyenge melegedés közben oldódik. Amikor feloldódott, azonnal vízbe öntöm. A feldolgozás olyan, mint a fenti kísérleteknél. A termék sárga, amorf por, súlya 6,4 g.

Forgatóképessége kloroformban  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-0,41)}{0,2292} = -26,83^\circ$ .

2. Megismétlem az 1. kísérletet azzal a különbséggel, hogy miután a barbaloin feloldódott, az oldatot 2½ óra hosszat hagyom állni szobahőfokon. A termék sárga, amorf por, súlya 7 g. Olvadáspontja: 80°-nál összeesik, 100—104°-on olvad.

Forgatóképessége kloroformban  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-1,70)}{0,6222} = -40,99^\circ$ .

Acetiltartalma: 0,3048 g bemérés; 31,07 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH; 43,85%. A heptaacetilbarbaloin számított acetiltartalma 43,25%.

### **Kristályos barbaloinacetát.**

1. 20 g tisztított barbaloint 100 cm<sup>3</sup> ecetsavanhidriddel jól összerázok és 10 g vízmentes cinkloridot adok hozzá. Az acetilfelvétel melegedés közben megy végbe. Jéghűtéssel 50° körül tartom a hőmérsékletet. Amikor a barbaloin nagy része feloldódott, a melegedés is megszűnt, még 5 g vízmentes cinkloridot adok a reakciókeverékhez, 10—15 percig rázom, ezalatt a még esetleg oldatlan barbaloin oldatba megy. Ezután 400 cm<sup>3</sup> vízbe öntöm az oldatot. Néhány óra múlva az olajosan kivált acetiltermék kristályos lesz és az oldatból is kristályos acetát válik ki. Egy éjszakai állás után leszivatom, vízzel kimosom és jól leszivatva 100 cm<sup>3</sup> alkoholból átkristályosítom. A további átkristályosításokra 100, illetőleg 80 cm<sup>3</sup> alkoholt használok. A háromszor átkristályosított termék olvadáspontja 128—129°; súlya 22 g; 63,2%-os kihasználás.

Forgatóképessége kloroformban  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-1,60)}{0,7356} = -32,63^\circ$ .



Acetiltartalma: 0,5828 g bemérés ; 58,65 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH ; 43,29<sup>0</sup>/. A heptaacetilbarbaloin számított acetiltartalma 43,25<sup>0</sup>/.

Redukálóképessége: 0,2080 g acetátot kevés alkoholban oldok és néhány csepp lúggal 5 percig szappanosítok vízfürdőn. Utána 20 cm<sup>3</sup> vizet adok hozzá és meghatározom a redukálóképességét Bertrand szerint: 14,76 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0491 g glükóz ; 23,62<sup>0</sup>/. A számított redukálóképesség a barbaloinra 44,57<sup>0</sup>/-ot véve alapul: 25,74<sup>0</sup>/.

2. 5 g tisztított barbaloint acetilezek az előbbi leírás alapján, azzal a különbséggel, hogy 5 g vízmentes cinkloridot adok hozzá egyszerre és nem hűtöm a reakciókeveréket. Így 80—90<sup>0</sup>-ra melegszik fel. Az alkoholból háromszor átkristályosított termék forgatóképessége kloroform-

ban  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-1,37)}{0,6226} = -33,0^0$ . Tehát ugyanaz, mint az előbbi.

### Kristályos barbaloinacetát átalakulása abs. piridin hatására.

5 g kristályos barbaloinacetátot, melynek forgatóképessége kloroformban  $[\alpha]_D^{20} = -31,48^0$ , 20 cm<sup>3</sup> abs. piridinben oldok és az oldatot

1 óra hosszat melegítem vízfürdőn. Ezután a piridint csökkentett nyomás alatt ledesztillálom és a maradék olajat kevés alkoholban oldva, vízbe öntöm. A kivált terméket leszivatom, oldom kevés alkoholban és tisztítás céljából újra vízbe öntöm. Leszivatás, vízzel való mosás után a terméket vákuumexsikkátorban foszforpentoxid és nátronmész fölött megszáritom. Olvadáspontja: 90<sup>0</sup>-nál összeesik, 104—106<sup>0</sup>-on olvad.

Forgatóképessége kloroformban:  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-1,65)}{0,6156} = -40,20^0$ .

Tehát megegyezik a piridin és ecetsavanhidriddel közvetlenül kapott 2. termék forgatóképességével.

### Barbaloinacetát elszappanosítása.

1. 5 g acetilkloriddal nyert amorf barbaloinacetátot 15 cm<sup>3</sup> kloroformban oldok, 1 g fémnátriumot pedig 30 cm<sup>3</sup> abs. metilalkoholban. A két oldatot 0<sup>0</sup> alá hűtöm, összeöntöm és 5 percig rázom a hűtőkeverékben. A sötétvörösre színeződött oldatot ezután megsavanyítom jégecettel és csökkentett nyomás alatt kb. 5 cm<sup>3</sup>-re párolom be. Ehhez 15 cm<sup>3</sup> vizet adok és kristályosodni hagyom. A kivált anyagot másodszor is átkristályosítom 15 cm<sup>3</sup> vízből és leszivatva vákuumexsikkátorban foszforpentoxid fölött megszáritom. Sárga tűkristályos anyag, súlya 2,1 g. Vízből, alkoholból, metilalkoholból átkristályosítható.

Forgatóképessége jégcetben:  $[\alpha]_D^{20} = \frac{15 \times (-1,25)}{0,6006} = -31,22^0$ .

2. 5 g kristályos barbaloinacetátot szappanosítok el a fent leírt módon. Az elszappanosított termék kétszeri átkristályosítás után 2 g sárga tűkristályos anyag. Vízből, alkoholból, metilalkoholból kristályosítható.



Víztartalma (vákuumpisztolyban alkohol fölött szárítva) 0,7754 g bemérés; 0,0266 g súlyvesztesség; 3,43<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Redukálóképessége: 0,1180 g bemérés; 14,91 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0496 g glükóz, 42,03<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; vízmentes anyagra átszámítva 43,53<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Forgatóképessége jégecetben:  $[a]_D^{20} = \frac{15 \times (-0,55)}{0,7076} = -11,66^0$ ,  
 vízmentes anyagra átszámítva: -12,07<sup>0</sup>.

### Az aldehid (félacetat) csoport kimutatására vonatkozó kísérletek.

*Barbaloin és fenilhidrazin.* 3 g barbaloinhoz 35 cm<sup>3</sup> vizet, 2 cm<sup>3</sup> fenilhidrazint és 2 cm<sup>3</sup> jégecetet adok. Vízfürdőn feloldom a barbaloint és az oldatot állni hagyom. Még aznap kiválás mutatkozik, ezt vízfürdőn újra feloldom. Ezután egy hétig hagyom állni az oldatot. Az ez alatt kivált kristályos anyagot leszivatom és 15, illetőleg 10 cm<sup>3</sup> vízből kétszer átkristályosítom és leszivatva vákuumexsikkátorban foszforpentoxid fölött megszáritom. A termék csak nyomokban tartalmaz nitrogént, tehát szennyezett barbaloin.

*Barbaloin és hidroxilamin.* 10 g barbaloint 8 g sósavas hidroxilaminból készült szabad hidroxilamin 100 cm<sup>3</sup>-es alkoholos oldatában oldok és 1 óra hosszat 65<sup>0</sup>-on tartom az oldatot. Utána bepárolom, ecetsavanhidriddel és vízmentes nátriumacetáttal megacetilezem. A vízbeöntött acetiltermék többszöri vízcsere után elporlik. Leszivatom, megszáritom. Súly 13 g. Nitrilcsoport nem mutatható ki benne. Nitrogéntartalma: 0,200 g bemérés; 0,80 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>; 758 m/m Hg; 24 C<sup>0</sup>; 0,46<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*Barbaloin és benzidin.* 3 g barbaloint és 3 g benzidint alkoholban oldva félóráig vízfürdőn melegítek. Ezután csökkentett nyomás alatt bepárolom az oldatot és többször átdolgozom éterrel, hogy a benzidint kioldjam. A visszamaradt részt vákuumexsikkátorban megszáritom. Nitrogéntartalma: 0,2000 g bemérés; 3,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>; 752 m/m Hg; 27 C<sup>0</sup>; 2,07<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. A számított nitrogéntartalom 4,93<sup>0</sup>/<sub>0</sub> volna.

*Barbaloin és difenilhidrazin.* 3 g barbaloint és 4 g difenilhidrazint félóráig vízfürdőn melegítek és utána egy éjszakán át állni hagyom az oldatot. Azután csökkentett nyomás alatt szárazra párolom és a maradékot sok éterrel szétörzsölöm. A visszamaradt részt vákuumexsikkátorban megszáritom. Nitrogéntartalma: 0,2000 g bemérés; 4,8 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>; 752 m/m Hg; 27 C<sup>0</sup>; 2,62<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Azonos körülmények közt végzett kísérletek eredményei: 0,2000 g bemérés; 7,0 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>; 753 m/m Hg; 25 C<sup>0</sup>; 3,88<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N<sub>2</sub>. 0,2000 g bemérés; 2,7 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub>; 752 m/m Hg; 26 C<sup>0</sup>; 1,48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> N<sub>2</sub>.

A számított nitrogéntartalom 4,93<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*Barbaloin és sósavas alkohol.* 3 g tisztított barbaloint 50 cm<sup>3</sup>, 0,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> száraz sósavgázt tartalmazó abs. alkoholban oldok és az oldatot vízfürdőn forralom visszacsepegő hűtővel. 11 órás forralás után 2 cm<sup>3</sup>-t veszek ki az oldatból, a redukálóképesség meghatározására. 14,0 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub>-t fogyaszt, ami 39<sup>0</sup>/<sub>0</sub> glükózra számított redukciónak felel meg. 60 órás forralás után sem csökken a KMnO<sub>4</sub> fogyasztás.

(Folytatjuk.)



## Közlemények a kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából.

### I. Kis rézmennyiségek elektroanalitikai meghatározása salétromsavas közegből.\*

A réz kénsavas oldatból történő elektroanalitikai meghatározása egyike a legpontosabb és legkényelmesebb analitikai módszereknek. Ha ellenben, mint ahogy ez különösen ötvözetek elemzése alkalmával célszerű, salétromsavas közegben dolgozunk, kis (0·03—0·05 g) rézmennyiségek meghatározása esetében gyakran hibás eredményeket kapunk, sőt, meleg oldatból való leválasztáskor a rézháló, amelyre a fém kiválik, *áram alatt feloldódik*. Kíváncsú volt a feloldódás körülményeinek tisztázása.

*Classen* előírása szerint a meghatározás a következőképpen végezhető: Az anyagot (1·0 g cuprisulfát vagyis 0·396 g réz) 150 cm<sup>3</sup>, 2·0—3·0 tf % 1·2 fs-ú salétromsavat (tehát 3·0—4·5 cm<sup>3</sup>-t) tartalmazó desztillált vízben oldjuk. Áramsűrűség a katódon,  $D_k = 0·5—1·0$  amp. Cellafeszültség 2·2—2·5 volt; 18—30 C° között. A háló kimosása árammegszakítás nélkül történik. Az elektrolízis folyamán a salétromsav ammóniává redukálódik, igen kis savtartalmú elektrolyt tehát lúgossá válhat, ilyen oldatból pedig a réz szivacsosan válik ki. Sok sav megnöveli a leválás időtartamát.

A katódul szolgáló rézháló feloldódását illetően kézenfekvő volt az a feltevés, hogy a réz salétromsavas oldatban történő oldódásának a reakciósebessége az aránylag, (a kis rézmennyiségre vonatkoztatott) nagy savtartalom, vagy a melegítéssel gyorsított leválasztásoknál a magasabb hőmérséklet következtében (*Förster* szerint a szobahőmérsékleten észlelhetőnek kb. 16-szorosára) megnő és túlhaladja a leválás sebességét. Elsősorban tehát a savkoncentráció befolyását vizsgáltuk meg.<sup>1</sup>

Szám	Hőfok	1·2 fs HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	D <sub>k</sub>	Idő (óra)	Az oldatban volt réz <sup>2</sup>	Talált réz <sup>3</sup>
1.	18°	0·80	0·15	17—48	0·0473	0·0473—0·0475
2.	18°	1·60	0·15	40	0·0473	0·0474
3.	18°	2·00	0·15	17	0·0473	0·0472—0·0475
4.	18°	3·00	0·20	6	0·0468	0·0466—0·0467

\* A kísérleteket Papp Tibor szigorló vegyész-mérnök végezte. Közli Dr. Brummer Ernő tanársegéd.

<sup>1</sup> Összes térfogat 170 cm<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Kénsavas közegből, akkumulátorral, hidegen meghatározva.

<sup>3</sup> 20 meghatározás adatai alapján. A későbbiekben közölt adatok is számos meghatározás szélső értékei.



Melegítéssel gyorsított leválasztásoknál nyert eredményeink a következők:

Szám	Hőfok	1·2 fs $\text{HNN}_3$ $\text{cm}^3$	$D_k$	Idő (óra)	Az oldatban volt réz	Talált réz
1.	25°	2·0—3·0	0·20	6	0·0468	0·0465—0·0470
2.	30°	3·0	0·20	5	0·0468	0·0467
3.	40°	1·0—1·6	0·30—0·45	3	0·0468	0·0455—0·0471
4.	60°	3·0	0·20—0·50	5	0·0468	0·0430—0·0451

Fenti adatokból tehát kitűnik, hogy a sav mennyiségének változtatása nem befolyásolja lényegesen a meghatározások pontosságát; annál inkább a hőmérséklet. Optimális hőfok 30—35 C°. Magasabb hőmérsékleten a leválás nem tökéletes és a háló feloldódása gyakori jelenség. Megfigyeltük egyébként azt is, hogy akár a platinaspirális-anód, akár (a gyors elemzésekénél) a platina keverőanód excentrikus elhelyezése, tehát az áramsűrűség egyenlőtlen elosztása, megindította ezt az oldódást.<sup>1</sup> Ezek ismerete alapján az oldódást bármikor be tudtuk vezetni.

Már *Förster* említi, hogy a chlor nyomokban is káros hatású. Ezért kizárólag gondosan megvizsgált és chlormentes anyagokat használtunk. Ellenőrzésképen azonban konyhasó tartalmú oldatokkal is dolgoztunk. Azt találtuk, hogy 1·0 mg kősót tartalmazó oldatból a réz még jól leválasztható, (0·0874 g helyett 0·0871—0·0876 g-t mértünk) színe azonban vörös vagy sötétvörös.

A háló feloldódását az áramsűrűség növelésével megnehezíthetjük.<sup>2</sup> Ez azonban a feszültség megfelelő emelésével és így az oldat erősebb melegedésével kapcsolatos. Nagyobb áramsűrűség alkalmazásakor éppen ezért idő múltán a háló oldódása megindul; a leválás tökéletlen, sőt, igen nagy áramerősségek esetében a háló fel is oldódik. A cellát hűtve (hőfokát 35° alatt tartva) jó eredményeket kapunk. Ezen az alapon gyors elemzések is végezhetők. Eredményeinket a mellékelt táblázat foglalja össze. A leválasztásokat az elemzendő oldatot, a hálót és az anódot magábafoglaló és áramló vízzel telt edénybe helyezett hengerpohárban végeztük.

Az alábbi táblázatnak adatai szerint tehát körülbelül azonos salétromsavtartalom (2·0—3·0  $\text{cm}^3$ ) mellett az áramsűrűséget 0·15 amperről 6·00-ra fokozva, a leválasztás időtartama 7 percre csökkenthető, feltéve, hogy az oldatot hűtjük és erőlyesen keverjük.

<sup>1</sup> Ilyenkor ugyanis az áramsűrűség a hálónak az anódtól távolabb fekvő részén (különösen rosszabbul vezető oldatoknál) minimális értékre csökkenhet.

<sup>2</sup> Kis áramsűrűség mint láttuk (l. előbbi lábjegyzet) az oldódást megkönnyíti.



Szám	Hőfok	1·2 fs HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	D <sub>k</sub>	Idő (perc)	Az oldatban volt réz	Talált réz	Megjegyzés
1.	18°	2·0	0·15	120	0·0437	0·0137	
2.	18°	3·0	0·30	30	0·0437	0·0436—0·0438	
3.	35°	2·5—3·0	0·50	20—25	0·0358	0·0356—0·0358	
4.	18°	2·0	1·00	10	0·0358	0·0354	Nagy fordulatszám
5.	—	2·0	2·00	10	0·0358	0·0344	Melegedés
6.	18°	<b>20 00</b>	1·00	20	0·0358	0·0328	Túlsok sav
7.	50°	3·0	2·00	15	0·0358	0·0257	Leoldódás
8.	—	3·0	4·00	15	0·0358	0·0346	Melegedés
9.	—	2·5	6·00	7	0·0358	0·0357	<b>Hűtés</b>
10.	—	3·0	6·00	7¼	0·0358	0·0356	<b>Hűtés</b>

### Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminosavakon és azok aldehidekkel képzett vegyületein.\*

*Hanák Mária-tól.*

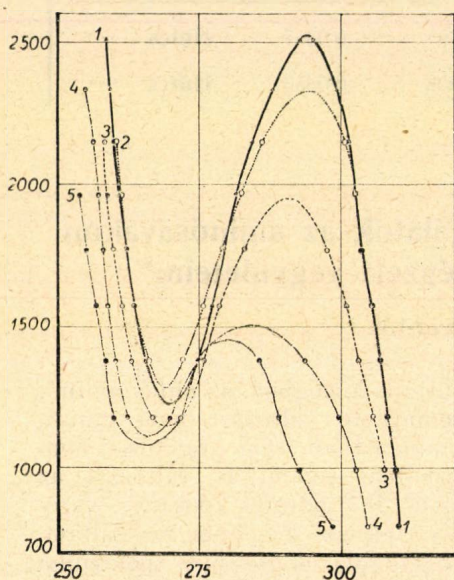
A tirozin abszorpciós görbéje neutrális közegben, az alifás aminosavaktól eltérőleg, formaldehiddel semmiféle változást nem mutat. Ezért az idevonatkozó adatokat sem táblázatban, sem grafikusán nem tüntettem fel. Hasonlóképpen nem észleltem semmiféle változást az abszorpciós spektrumban, ha a tirozint 0·1 normál kénsavas, vagy 0·1 n. kénsavat és 16% formaldehidet tartalmazó közegben vizsgáltam. Ugyanésak nem változott a tirozin ultraibolya abszorpciós spektruma félig telített nátriumhidrokarbonátos, illetve a nátriumhidrokarbonátos és formaldehides közegben sem. Ha ellenben a tirozin oldatot 0·01 normállá tettem nátriumhidroxidra nézve, akkor az abszorpciónak igen nagyfokú megváltozása következett be, amint azt a 6. táblázat 4 a. sz. oszlopa és a 2. ábra 4 a jelzésű görbéje mutatja. Ugyanis az abszorpciós maximum  $\lambda = 293\cdot0$  m  $\mu$  hullámhossz és  $\epsilon = 2530$  molekuláris extinkció-koefficienshez tolódott el, ennek folytán az abszorpciós görbének eddig vizsgálódási területemen kívül eső része is megjelent, egy második maximum alakjában a  $\lambda = 240\cdot0$  m  $\mu$  és  $\epsilon = 9400$  helyen, amely tapasztalat *F. C. Smith* adataival összhangzásban van. Ez az abszorpciós görbe igen állandó, rajta további változás nem történt akkor sem, ha a lúg koncentrációját 0·1 normállá fokoztam, sem pedig ha

\* Lásd e folyóirat 5. és 6. számát is.



6—7 napig állani hagytam az elegyet. A maximum helyének magasabb hullámhosszak és nagyobb extinkciók felé történő eltolódása nem ugrásszerűleg, hanem a H-ionkoncentrációtól függően, fokozatosan megy végbe. Ha a tirozin oldat  $pH$ -ja 7·8, akkor az abszorpciós görbe még alig különbözik a vizes oldatétól (ezért nem tüntettem fel a táblázatban, sem az ábrán), a 11  $pH$ -jú oldat maximuma már  $\lambda = 293\cdot0$   $m\mu$ -nál és  $\epsilon = 2300$ -nál van. (6. táblázat 3 a. sz. oldat és a 2. ábra 3 a jelzésű görbe). A 11·29  $pH$ -jú oldat abszorpciós görbéje mindinkább emelkedő tendenciát mutat (az idevonatkozó adatok közlését is mellőzöm) a 11·77  $pH$ -jú oldaté pedig már csaknem teljesen eléri a maximális (0·01 n. lúgos közegben észlelt) értéket.

A tirozin lúgos közegben már reagál formaldehiddel (6. táblázat 4 b sz. oldat, 2. ábra 4 b jelzésű görbe). Ennek a reakciónak a lefolyását az abszorpciós görbe maximumának sülyedése és a rövidebb hullámhosszak felé való eltolódása regisztrálja. Ez az eltolódás függ



5. ábra.

az oldat hidrogénion-koncentrációjától és a formaldehid koncentrációjától. De ez a változás nem folytonosan egy irányú, hanem a lúg koncentrációjával együtt nő egy ideig, eléri egy maximumot s aztán csökken (6., 7. és 8. táblázat és a hozzájuk tartozó 2., 3. és 4. ábra). A változás maximumát akkor észleltem, ha az oldat lúgra nézve 0·01 normál, formaldehidre pedig 30%-os volt. (A 8. táblázat 5. sz. oldata, 4. ábra 5. sz. görbéje által feltüntetve.)

A tirozin abszorpciós görbéje lúgos és formaldehides közegben nem olyan állandó, mint csak lúgos közegben. Ugyanis pár napi állás után az abszorpciós görbe maximuma emelkedett s ez az emelkedés annál nagyobb volt, minél lúgosabb volt az oldat. (Az idevonatkozó adatok közlését mellőzöm.)

Amint az 5. ábra és a hozzátartozó 9. táblázat mutatja, a tirozin szőlőcukorral szemben egészen úgy viselkedik mint formaldehid. Neutrális vizes közegben nem reagálnak egymással, gyengén lúgos (0·01 n. nátrium-hidroxidos) közegben a szőlőcukor koncentrációjától függő effektus jön létre. Az abszorpciós görbe megváltozásának maximumát akkor értem el, ha az oldat, amely tirozinra 0·0005 mólos volt, nátriumhidroxidra pedig 0·01 normál, molekulaszámszámú szőlőcukrot tartalmazott literenként. Ha a szőlőcukor koncentrációját még tovább növeltem, az már az abszorpciós görbét nem változtatta meg az előbbinél nagyobb mértékben, azaz az effektust nem növelte tovább.



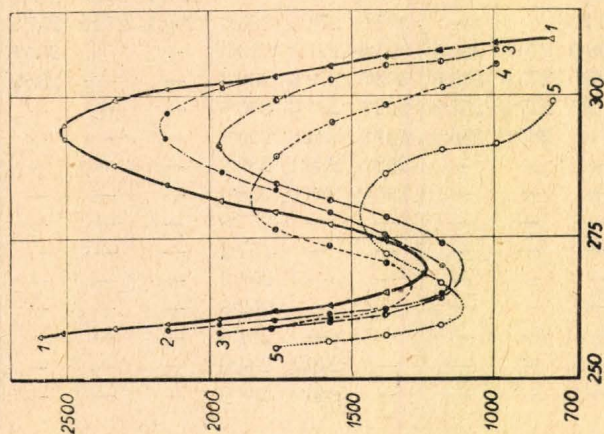
6. Táblázat.  
(A 2. ábrához tartozó számadatok.)

$\varepsilon$	1			2			3 a.			3 b.			4 a.			4 b.		
	1. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, d = 1 cm.			2. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, CH <sub>2</sub> O-re 17'5%-os, 7'8 pH-jú pufferben, d = 1 cm.			3 a. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, 11 pH-jú pufferben, d = 1 cm.			3 b. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, CH <sub>2</sub> O-re 15%-os, 11pH-jú pufferben, d = 1 cm.			4 a. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0.01 norm. d = 1 cm.			4 b. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0'01 norm. CH <sub>2</sub> O-re 17'5%-os, d = 1 cm.		
286	289'6	252'0	246'0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
428	288'6	256'3	241'6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
596	288'6	260'0	239'0	287'0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
792	285'0	263'3	237'8	286'0	—	—	310'0	—	—	308'5	—	—	310'0	—	—	299'0	—	—
990	284'0	264'8	236'8	284'6	248'0	—	308'5	—	—	305'5	—	—	309'5	—	—	291'6	—	—
1186	282'7	267'0	236'5	—	—	—	307'0	273'0	266'7	303'0	—	—	308'0	—	—	290'7	267'0	259'5
1382	280'3	270'2	235'8	279'6	266'7	239'9	304'5	276'6	263'3	300'0	—	—	307'0	274'7	265'3	286'1	272'2	257'8
1576	276'0	—	235'3	274'0	—	238'0	303'0	279'5	261'3	298'5	270'0	260'5	305'5	277'3	263'5	—	—	256'8
1770	—	—	234'7	—	—	237'0	302'5	281'5	260'2	295'5	275'6	258'8	303'5	279'6	262'3	—	—	255'3
1960	—	—	—	—	—	236'0	301'5	284'5	259'8	292'5	277'6	257'8	302'5	281'6	260'8	—	—	—
2150	—	—	—	—	—	235'0	298'5	288'5	259'8	—	285'0	256'0	301'5	284'6	259'8	—	—	—
2336	—	—	—	—	—	—	—	—	258'8	—	—	—	299'5	288'1	259'2	—	—	—
2510	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	295'0	293'0	258'6	—	—	—
2600	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	257'8	—	—	—
2980	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	257'3	—	—	—
4950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	254'3	—	—	—
5930	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	252'8	—	—	—
6900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	251'0	—	—	—
7880	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	249'3	234'0	—	—	—
8860	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	246'4	236'0	—	—	—

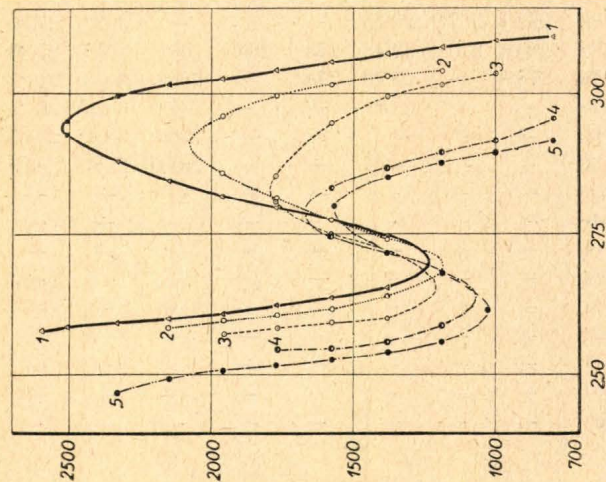


7. Táblázat. (A 3. ábrához tartozó szám adatok.)

$\varepsilon$	1	2			3			4			5	
990	A 3. ábra 1. sz.	—	—	—	308·0	—	—	305·5	—	—	A 3. ábra 5. sz.	2. sz. <i>oldat</i> : Tirozinra 0·0005 mólos, NaOH-ra 0·1 norm. CH <sub>2</sub> O-ra 17·5‰.
1186	grafikonjához tartozó szám adatok	308·0	270·0	265·0	306·0	274·1	264·3	301·5	—	—	görbéhez tartozó szám adatok meg- egyeznek a 6. táblázatban 4 a. alatt közölt adatokkal.	3. sz. <i>oldat</i> : Tirozinra 0·0005 mólos, NaOH-ra 0·05 norm. CH <sub>2</sub> O-ra 17·5‰, d = 1 cm.
1382		307·0	275·6	262·3	305·5	276·1	261·3	298·5	270·6	262·3		4. sz. <i>oldat</i> : Tirozinra 0·0005 mólos, NaOH-ra 0·02 n, CH <sub>2</sub> O-ra 17·5‰, d = 1 cm.
1576		305·5	279·6	261·8	303·0	278·6	260·3	295·5	273·6	260·8		
1770		303·5	283·6	260·8	299·5	284·6	259·3	289·5	276·6	259·3		
1960		302·0	286·7	259·8	291·3	—	258·3	—	—	—		
2150		297·0	195·0	258·8	—	—	—	—	—	—		



3. ábra.



4. ábra.



8. Táblázat.

(A 4. ábrához tartozó szám adatok.)

$\varepsilon$	1	2			3			4			5			
792	A 4. ábra 1 sz.	--	--	--	--	--	--	295.5	--	--	291.5	--	--	2. sz. oldat: Tirozinra 0.0005 mólos, NaOH-ra 0.01 n, CH <sub>2</sub> O-ra 5%, d = 1 cm.
990	grafikonjához	--	--	--	303.5	--	--	291.5	--	--	289.5	260.0	--	
1186	tartozó számadata-	304.0	270.0	--	301.5	--	--	289.5	268.3	258.8	287.6	267.7	255.8	
1382	tok megegyeznek	303.0	274.0	264.0	299.5	272.2	259.8	286.6	271.7	255.8	285.0	271.6	255.3	3. sz. oldat: Tirozinra 0.0005 mólos, NaOH-ra 0.01 n, CH <sub>2</sub> O-re 10%, d = 1 cm.
1576	a 6. táblázatban	301.5	277.3	261.8	294.5	275.0	259.3	283.1	274.6	254.8	280.0	--	252.8	
1770	4 a, alatt közölt	299.5	281.5	260.6	286.0	280.6	258.3	--	--	254.5	--	--	251.8	
1960	adatokkal.	296.0	286.0	259.8	--	--	257.3	--	--	--	--	--	250.8	4. sz. oldat: Tirozinra 0.0005 mólos, NaOH-ra 0.01 n, CH <sub>2</sub> O-re 20%, d = 1 cm.
2150		--	--	258.3	--	--	--	--	--	--	--	--	249.4	
2336		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	246.9	
														5. sz. oldat: Tirozinra 0.0005 mólos, NaOH-ra 0.01 n, CH <sub>2</sub> O-re 30%, d = 1 cm



9. Táblázat.  
(Az 5. ábrához tartozó szám adatok.)

$\varepsilon$	1	2			3			4			5			
792	Az 5. ábra 1 sz.	310·0	—	—	309·5	—	—	304·5	—	—	298·5	—	—	2. sz. oldat: Tirozinra 0·0005 mólos, szőlőcukorra 0·1 mólos, NaOH-ra 0·01 normál, $d = 1$ cm.
990	grafikonjához tar-	309·5	—	—	307·5	—	—	302·5	—	—	292·6	—	—	
1186	tozó szám adatok	308·5	—	—	305·5	271·7	266·7	299·5	269·7	262·3	289·1	271·7	259·8	
1382	megegyeznek a 6.	307·5	272·2	266·2	303·0	276·0	262·7	298·5	274·7	260·3	285·6	274·7	258·6	3. sz. oldat: Tirozinra 0·0005 mólos, szőlőcukorra 0·5 m, NaOH-ra 0·01 n. $d = 1$ cm.
1576	táblázatban 4 a.	305·5	275·7	263·2	301·0	278·7	261·3	—	—	258·6	—	—	256·8	
1770	alatt közölt ada-	303·5	279·7	261·7	297·5	283·1	259·8	—	—	258·1	—	—	254·9	
1960	tokkal.	302·5	282·6	261·3	—	—	258·8	—	—	257·0	—	—	253·9	4. sz. oldat: Tirozinra 0·0005 mólos, szőlőcukorra 1 mólos, NaOH-ra 0·1 n $d = 1$ cm.
2150		301·0	286·1	260·3	—	—	258·3	—	—	256·3	—	—	—	
2336		—	—	—	—	—	—	—	—	255·0	—	—	—	
														5 sz. oldat: Tirozinra 0·0005 mólos, szőlőcukorra 2 mólos, NaOH-ra 0·01 n., $d = 1$ cm.

(Folytatjuk.)



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHMITZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRALIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYTEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2—81.

VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!

## Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

Hőmérők  
Barométerek

Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.







# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. SZEPTEMBER

XXXVI. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Gerecs Árpád</i> : Adatok a barbaloin ismeretéhez . . . . .	137
— Zur Kenntniss des Barbaloins . . . . .	142
<i>Hanák Mária</i> : Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	142
Könyvismertetés . . . . .	152

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessek le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelvonásokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszövegezés nélkül**.

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendőek (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chémia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszer tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



### Adatok a barbaloin ismeretéhez.\*

*Gerecs Árpád-tól.*

— A kir. József Műegyetem szerves kémiai tanszékén készült dolgozat. —

#### Kristályos barbaloinacetát és titáنتetraklorid.

1. 5 g kristályos barbaloinacetátot oldok 50 cm<sup>3</sup> abs. kloroformban és 10 g titáنتetrakloridot adva hozzá, 4 óra hosszat forralom összeköszörült és klórkalciumos csővel zárt visszacsépegő összeállításban. A titáنتetraklorid hatására addíciós termék válik ki. A forralás után jeges vízbe öntöm a reakciókeveréket, a titáنتetraklorid elbomlása után a kloroformos oldatot elkülönítem, savmentessé mosom (kongóra), klórkalciummal megszárítom és csökkentett nyomás mellett lehajtom a kloroformot. A maradék világosbarna habszerű anyag, súlya 2,8 g. A termékben halogént nem találtam; 0,3028 g anyagot 20 cm<sup>3</sup> metilalkoholban oldok, 5 cm<sup>3</sup> 30%-os halogénmentes nátronlúgot adok hozzá és félórán át forralom, visszacsépegő hűtővel; azután 15 cm<sup>3</sup> vizet adok hozzá és további félórán át forralom. Utána megsavanyítom salétromsavval és ezüstnitrátot adok hozzá. Ezüstklorid csapadék nincs.

2. Megismétlem a fenti kísérleteket kétórai forralással és a következő mennyiségekkel: 5 g kristályos barbaloinacetát, 25 cm<sup>3</sup> abs. kloroform, 10 cm<sup>3</sup> titáنتetraklorid. Nagybobbmennyiségű addíciós termék válik ki. A végterméket kevés benzolban oldom és a benzolos oldatot benzínbe öntöm. A kivált anyag először olajos, később megdermed. Porítom, leszívatom és vákuumexsikkátorban foszforpentoxid és nátronmész fölött megszárítom. Sárga por, súlya 3,2 g. Halogéntartalom: 0,3086 g bemérés a fent leírt elszappanosítás után ezüstkloridot nem ad.

3. A kísérletet megismétlem a következő mennyiségekkel: 5 g amorf barbaloinacetát (piridines acetilezéssel előállított  $[\alpha]_D = -26,83^\circ$ ) 25 cm<sup>3</sup> abs. kloroform, 10 cm<sup>3</sup> titáنتetraklorid. A végtermék 2,5 g sárga por. Halogéntartalma: 0,2952 g bemérés elszappanosítás után nem ad ezüstklorid csapadékot.

#### Tetrabrombarbaloin.

1. *Brómozás vizes oldatban.* 4 g tisztított barbaloint 100 cm<sup>3</sup> vízben oldok, az oldatot hidegen 420 cm<sup>3</sup>, 4 cm<sup>3</sup> brómot tartalmazó

\* Lásd e folyóirat 8. számát is.



brómvízbe öntöm (100% bróm fölösleg). A brómtermék azonnal kiválik sárga, pelyhes csapadék alakjában. Leszivatom, vízzel kimosom és vákuumexsikkátorban foszforpentoxid és nátronmész fölött megszáritom. Sárga por, súlya 7,1 g. Az egész mennyiséget 15 cm<sup>3</sup> alkohol és 10 cm<sup>3</sup> vízből átkristályosítom. 3—4 nap mulva leszivatom a kristályokat, 60%-os alkohollal mosom és megszáritom. Súlya 4,3 g.

Nedvességtartalma (vákuumpisztolyban alkohol fölött szárítva) 1,4336 g bemérés. 0,1176 g súlyveszteség; 8,20%.

A vízmentes anyag olvadáspontja 228 C°.

Brómtartalma (Carius szerint meghatároz) 0,2298 g bemérés; 0,2184 g AgBr; 40,45%. Száraz anyagra átszámítva: 44,06%.

A számított értékek C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O alapján: 40,47% Br; 9,12% víztartalom. C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>Br<sub>4</sub> alapján a brómtartalom 44,54%.

A termék a Fehling-oldatot nem redukálja.

2. *Bromozás metilalkoholos oldatban.* 4 g tisztított barbaloint 20 cm<sup>3</sup> tiszta metilalkoholban oldok és az oldatot 4 cm<sup>3</sup> brómnak 40 cm<sup>3</sup>-es metilalkoholos oldatába öntöm. Néhány percig állni hagyom szobahőfokon az oldatot, amíg a bróm nagy része elfogy. Ezután 300 cm<sup>3</sup> vízbe öntöm a reakciókeveréket, a kivált brómterméket leszivatom, kimosom és megszáritom. Súlya 5,5 g. Az egész mennyiséget 15 cm<sup>3</sup> alkohol és 10 cm<sup>3</sup> vízből átkristályosítom, 3—4 nap mulva leszivatom a kristályokat, 60%-os alkohollal mosom és szárítószekrényen megszáritom. Súlya 3,8 g.

Nedvességtartalma: 1,7018 g bemérés; 0,1414 g súlyveszteség; 8,31%.

Brómtartalma: 0,2094 g bemérés; 0,1940 g AgBr; 39,43%. Száraz anyagra számítva 43,00%.

A termék a Fehling-oldatot nem redukálja.

### Kristályos barbaloinacetát brómozása.

6,5 g kristályos acetátot oldok 50 cm<sup>3</sup> tiszta metilalkoholban és 3 cm<sup>3</sup> brómot adok hozzá hidegen. 3 órát hagyom állni a reakciókeveréket. Ezalatt a bróm nagy része elfogy. Majd vízbe öntöm az oldatot, mire sűrű massa alakjában kiválik a brómtermék. Többszöri vízcsere ez megdermed, porítom, leszivatom, vízzel kimosom és vákuumexsikkátorban foszforpentoxid és nátronmész fölött megszáritom. Sárga por, súlya 6,5 g.

Nedvességtartalma (vákuumpisztolyban alkohol fölött szárítva) 1,6852 g bemérés; 0,0358 g súlyveszteség; 2,12%.

Brómtartalma: (Carius szerint meghatározva) 0,1966 g bemérés; 0,1770 g AgBr; 38,31%. Száraz anyagra átszámítva 39,14%.

Acetiltartalma: 0,5086 g bemérés; 10,39 cm<sup>3</sup> n/10 NaOH; 8,79%. Száraz anyagra átszámítva 8,98%.

Tetrabromdiacetilbarbaloinra C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>Br<sub>4</sub> alapján számított értékek: 39,87% Br; 10,73% acetil. Tribrommonoacetilbarbaloinra C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>10</sub>Br<sub>3</sub> alapján számított értékek: 35,19% Br; 6,32% acetil. Tehát a termék négyszer brómozott és közel két acetilt tartalmazó barbaloin.



### A barbaloin szétbontására irányuló kísérletek.

*Barbaloin sósavas desztillációja Tollens szerint:* Bemérés 0,1547 g; az eredmény negatív.

2,5%-os sósavban széndioxidáramban 5 g barbaloint forralok. Ezután sem mutatható ki pentoza Tollens-féle desztillációval.

Ellenőrző kísérletek:

1. Emodin és d-arabinoz molekuláris keverékében az arabinoz Tollens szerint meghatározható. Az emodin tehát a reakciót nem zavarja.

2. Arabinozt 5%-os sósavval 20 óráig forralok. Redukció alapján az arabinoz 85%-a kimutatható. Tehát a hosszú ideig tartó savas hidrolízis nem rontja el teljesen az arabinozt.

### Barbaloin bontása Lèger szerint.<sup>1</sup>

25 g barbaloint 500 cm<sup>3</sup> 96%-os alkohol és 100 cm<sup>3</sup> konc. sósav elegyében oldva 24 óráig forralunk visszacsépegő összeállításban. Az erősen megbarnult oldatot 6 hónapig hagyjuk állni. 8 nap múlva feketés csapadék keletkezik, ezt leszűrjük. Egy hónap múlva világosbarna por válik ki fekete szemcsékkel, ezt is elkülönítjük: 2,5 g nyers emodin. Négy hónap múlva ismét 2,4 g nyers emodin válik ki. Hat hónapon túl nem válik ki semmi, a bontás befejeződött.

Ezen leírás alapján 5 g tisztított barbaloint oldok 100 cm<sup>3</sup> 96%-os alkoholban és 20 cm<sup>3</sup> konc. sósavban és visszacsépegő összeállításban forralom az oldatot. 2 és 10 órai forralás után kivett 5 cm<sup>3</sup>-es minták Tollens szerint desztillálva nem adnak furfurolt.

24 órai forralás után az oldatot bikarbonáttal semlegesítem és csökkentett nyomás alatt szárazra párolom. A maradékból kioldom az anyag egy részét alkohollal. A kioldott anyag redukálóképessége: 0,1046 g bemérés; 2,98 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0087 g arabinoz; 8,3%. Hidrolízis utáni redukálóképessége (2<sup>h</sup>; 5% HCl): 0,1046 g bemérés; 4,73 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0143 g arabinoz; 13,67%.

A fenti leírás alapján 2,5 g tisztított barbaloint 24 óráig forralok sósavas alkoholos oldatban. A háromhavi állás után kivett minta Tollens szerint desztillálva nem ad furfurolt. Az oldat két évig áll. Leszűröm a kivált szennyezett emodinról, feltöltöm 30 cm<sup>3</sup>-re és ebből 5 cm<sup>3</sup>-t ledesztillálok Tollens szerint. 0,0170 g floroglucidot kaptam. Ez a 2,5 g barbaloinra átszámítva 0,118 g arabinoznak felel meg = 12,6%-a az összes arabinoznak.

### Barbaloinacetát és jégecetes brómhidrogén.

1. 2 g kristályos barbaloinacetátot oldok 6 cm<sup>3</sup> kloroformban és az oldathoz 4 cm<sup>3</sup> jégecetes brómhidrogént adok. Két óráig hagyom állni szobahőfokon, azután kevés kloroformmal hígítom az oldatot, savmentessé mosom, kalciumkloriddal szárítom és csökkentett nyomás alatt lehajtom a kloroformot. A maradék citromsárga hab, amit 15 cm<sup>3</sup> alkoholból átkristályosítok. Sárga tűkristályos anyag, súlya 1,3 g.

<sup>1</sup> E. Lèger: Annales de Chimie IX. 6. 346 (1916).



Redukálóképessége: 0,1996 g bemérés;  $16,04 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$   
 $= 0,0538 \text{ g glükóz}$ ; 26,95%.

Acetiltartalma: 0,3414 g bemérés;  $26,24 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ ; 33,06%.

Halogéntartalma: 0,1952 g bemérés 1 órás lúgos szappanosítás után nem ad ezüstbromidot.

2. Megismételtem az 1. kísérletet a következő mennyiségekkel: 2 g kristályos barbaloinacetát,  $2 \text{ cm}^3$  kloroform és  $6 \text{ cm}^3$  jégecetes brómhidrogén; időtartam 7 óra. A termék átkristályosítás után 1,4 g.

Redukálóképessége: 0,1810 g bemérés;  $18,09 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$   
 $= 0,0612 \text{ g glükóz}$ ; 33,81%.

Acetiltartalma: 0,4072 g bemérés;  $27,47 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ ; 29,02%.

Halogéntartalma: 0,2046 g bemérés 1 órai lúgos szappanosítás után sem ad ezüstbromidot.

3. Megismételtem a kísérletet a következő mennyiségekkel: 2 g kristályos barbaloinacetát,  $2 \text{ cm}^3$  kloroform,  $8 \text{ cm}^3$  jégecetes brómhidrogén. Időtartam 8 óra. A termék átkristályosítás után 1,3 g.

Redukálóképessége: 0,2406 g bemérés;  $23,03 \text{ cm}^3 \text{ n/10 KMnO}_4$   
 $= 0,0763 \text{ g glükóz}$ ; 31,71%.

Acetiltartalma: 0,3596 g bemérés;  $24,18 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ ; 28,93%.

Halogéntartalma: 0,2016 g bemérés 1 órai szappanosítás után nem ad ezüstbromidot.

A termékek részlegesen dezacetilezett barbaloinacetátok.

### Kristályos barbaloinacetát és foszforpentabromid.

5 g acetátot  $20 \text{ cm}^3$  benzolban oldok és 10 g foszforpentabromid hozzáadása után 2 órán át forralom az oldatot összeköszörült és klórkalciumos csővel zárt visszacsépegyő összeállításban. Ezután 20 óráig állni hagyom szobahőfokon, majd csökkentett nyomás alatt a benzolt ledestillálom. A maradék sűrű, sötét olaj. Ezt jéggel, jégűtés mellett szét dolgozom. Sárgásbarna porrá megy szét. Leszivatok, vízzel kimosom és vákuumexsikkátorban foszforpentoxid és nátronmész fölött megszárítom. Sárgásbarna por, súlya 4,9 g. Olvadáspontja:  $105^\circ$ -nál összeesik,  $120-125^\circ$ -on olvad.

Acetiltartalma: 0,4164 g bemérés;  $22,84 \text{ cm}^3 \text{ n/10 NaOH}$ ; 23,60%.

Halogéntartalma: Lúgos szappanosítással csak nyomokban ad ezüstbromidot. Carius módszerével: 0,1930 g bemérés; 0,0958 g AgBr; 21,12% Br. Az értékek teljesen egyeznek a tetraacetildibrombarbaloinra  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{18}\text{Br}_2$  alapján számított értékkel: 21,96% Br; 23,64% acetyl.

### Barbaloin, foszforoxiklorid és foszforpentaklorid.

0,5 g barbaloint  $5 \text{ cm}^3$  foszforoxikloriddal és 0,5 g foszforpentakloriddal  $80-90^\circ$ -on melegíték 1 óra hosszat. A melegítés után vízzel elbontom a reakciókeveréket és az így nyert oldatot Tollens szerint desztillálom. Az eredmény negatív.



### Barbaloinacetát és aluminiumtriklorid.

5 g barbaloinacetátot (piridinnel acetilezett termék  $[\alpha]_D = -40,99^\circ$ ) 50 cm<sup>3</sup> benzolban oldok és az oldatot 10 g porított aluminiumtrikloriddal melegítem 2 óra hosszat összeköszörült és klórkalciumos csővel zárt visszacszepegő összeállításban. A teljesen sötét reakciókeveréket vízbe öntöm, elválasztom egymástól a vizes és benzolos részt. A benzolos oldatot savmentessé mosom, klórkalciummal megszárítom és csökkentett nyomás alatt ledesztillálom a benzolt. A maradék egész sötét olaj. Tollens szerint desztillálva sem ez, sem az első vizes anyalág nem ad furfurolt.

### Barbaloin és nátriumszuperoxid.

3 g barbaloint 100 cm<sup>3</sup> vízben oldok és 80–85°-on 7,5 g nátriumszuperoxidot adok az oldathoz részletekben. 2 g, 4 g és 7,5 g peroxid adagolása után 20–20 cm<sup>3</sup>-es mintát veszek ki, azt azonnal megsavanyítom és Tollens szerint desztillálom. Furfurolt egyik minta sem ad.

### Barbaloin és hidrogénperoxid.

Nátriumacetát jelenlétében: 10 cm<sup>3</sup> hidrogénperoxid oldatban 0,5 g barbaloint és 0,5 g kristályos nátriumacetátot oldok. Utána megsavanyítom és Tollens szerint desztillálom. Furfurol nem keletkezik.

Ferroszulfát jelenlétében: 10 cm<sup>3</sup> hidrogénperoxid oldatban oldok 0,5 g barbaloint és 0,5 g ferroszulfátot adok hozzá. A reakció heves. Utána megsavanyítom és Tollens szerint desztillálom. Furfurol nem keletkezik.

Ferroszulfát jelenlétében hűtés mellett: az előbbi mintájára végzett kísérlet sem ad a Tollens-féle desztillációval furfurolt.

### Barbaloin acetolizise.

Az oktaacetilcellobioz előállításánál használt eljárás alapján 80 cm<sup>3</sup> –10° alá hűtött ecetsavanhidridbe 8 cm<sup>3</sup> konc. kénsavat keverek részletekben, hogy közben az elegy hőfoka ne emelkedjék –5° fölé. Ennek befejeztével –10° alá hűtöm az elegyet és részletekben 25 g barbaloint adok hozzá, úgyhogy –5° fölé ne emelkedjék a reakciókeverék hőfoka. Már a bekeverés közben a barbaloin nagy része feloldódik. Ezután szobahőfokon állni hagyom a reakciókeveréket. Fél nap alatt a még oldatlan barbaloin feloldódik. 1 napi állás után a sűrű és sötétvörös oldatnak kb  $\frac{1}{5}$  részét konyhasó oldatba öntöm. A kivált anyagot leszívatom, kimosom és vákuummexikkátorban megszárítom. Sárga por, súlya 1 g. Redukálóképessége: 0,1024 g bemérés; 4,66 cm<sup>3</sup> n/10 KMnO<sub>4</sub> = 0,0147 g glükóz; 14,36%.

1 napi állás után kiveszek még egy 5 cm<sup>3</sup> mintát és Tollens szerint ledesztillálom. 0,0076 g floroglucidot kapok. Ez 25 g barbaloinra számítva kb. 0,173 g arabinoznak felel meg, 0,18%-a az összes arabinoznak. 4 napi állás után kivett 5 cm<sup>3</sup>-es minta 0,0078 g floroglucidot ad. 11 napi állás után kivett 5 cm<sup>3</sup>-es minta 0,0066 g floroglucidot ad.



12 napi állás után az egész reakciókeveréket benzinbe öntöm. Sűrű olaj válik ki. Ezt többször mosom benzinnel, hogy az ecetsav kioldódjék. Az olajat ezután 100 cm<sup>3</sup> vízben oldom, elválasztom a benzintől és báriumacetáttal leválasztom belőle a kénsavat. Eltávolítom a csapadékot és az oldat felét csökkentett nyomás alatt szárazra párolok. Az abs. alkohollal vízmentesített maradékot kloroformban oldom, az oldatot vízzel mosom, kalciumkloriddal szárítom és szárazra párolok. A maradék fekete por, ami nagyrésztben roncsolt termékek keverékének bizonyult. Benzin kivételével minden oldószerben többé-kevésbé oldódik.

\*

Ezen helyen mondok hálás köszönetet Zemplén Géza tanár úrnak szíves tanácsaiért és támogatásáért, mellyel munkám elvégzését lehetővé tette.

### Zur Kenntnis des Barbaloins.

Nach der Auffassung von *Léger* soll Barbaloin ein Glucosid aus Aloeemodin und d-Arabinose sein, wobei die Knüpfungsstelle der beiden Komponenten, nicht am ersten Kohlenstoffatom der d-Arabinose sein kann, wodurch sich das Reduktionsvermögen des Barbaloins erklären würde. Die von mir angestellten Versuche können aber nicht den Nachweis einer freien aldehydischen Zuckergruppe feststellen, ausserdem konnte die glucosidische Bindung von mir auf keiner Weise gespalten werden. Deshalb kann ich die *Léger*'schen Annahmen anzweifeln.

A. Gerecs.

## Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminósavakon és azok aldehidekkel képzett vegyületein.\*

*Hanák Mária-tól.*

A tirozin nemcsak formaldehiddel és szőlőcukorral szemben viselkedik a már ismertetett módon, hanem tejcukorral is, amint az a 10. táblázat első oszlopából is kitűnik. Mivel azonban a tejcukor oldhatósága a szőlőcukorénál jóval kisebb, nem tudtam a reakciót oly mértékben teljessé tenni a keletkező kondenzációs termék javára, mint a szőlőcukor esetében.

A tirozin 0.01 normál nátrium-hidroxidos közegben ketonokkal is ugyanúgy reagál mint aldehidekkel, amint az a 10. táblázatból látható. Az abszorpciós maximumnak kisebb extinkciójú helyre való eltolódása csak a ketonok koncentrációjától függ, de független a ketonok molekulatölelétől. A nyílt szénláncsal bíró ketonok általában erősebben abszorbeálnak az ultraibolyában mint az aldehidek. Mivel a tirozin és ketonok közt lefolyó reakció a ketonok koncentrációjának növelésével tehető teljesebbé, a ketonok koncentrációját pedig nagy abszorpciójuk miatt nem növelhettem tetszés sze-

\* Lásd e folyóirat 5., 6. és 8. számát is.

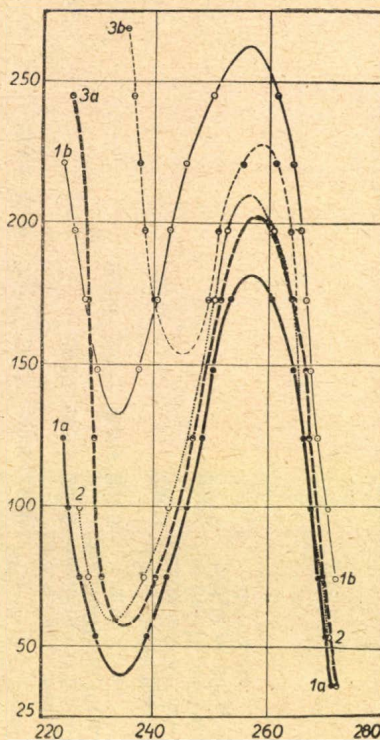


10. Táblázat.

$\epsilon$	1	2	3	4
	1. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0'01 normál, tejkenorra 0'45 mólos, d = 1 cm.	2. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0'01 normál acetonna 0'01 n., d = 1 cm.	3. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0'01 normál, gyümölcscukorra 0'2 mólos, d = 1 cm.	4. sz. oldat: Tirozinra 0'0005 mólos, NaOH-ra 0'01 normál, maltózra 0'2 mólos, d = 1 cm.
428	— — —	310'0 — —	— — —	— — —
792	309'0 — —	308'5 — —	308'0 — —	— — —
990	306'0 — —	— — —	306'0 — —	306'0 — —
1186	305'0 — —	307'0 278'0 265'0	305'0 272'7 264'6	305'5 273'0 263'5
1382	303'0 274'0 262'0	— — —	— — —	— — —
1576	299'5 279'1 260'8	305'0 283'3 263'7	301'3 280'6 261'3	301'0 280'7 260'8
1770	— — 259'8	— — —	— — —	— — —
1960	— — 258'6	302'5 287'0 261'3	296'0 289'6 259'0	292'0 287'0 259'3
2150	— — 257'8	301'5 288'6 260'7	— — —	— — —
2336	— — 257'0	300'0 291'2 259'8	— — 258'6	— — 258'3
2510	— — 256'6	— — 259'0	— — 256'8	— — 257'0
2700	— — —	— — —	— — 256'6	— — 257'0
2890	— — —	— — —	— — 256'4	— — 256'8

rint, így az abszorpciós görbe optimális megváltozását nem vizsgálhattam meg. Az aromás aldehidek és ketonok tirozinra gyakorolt hatásának tanulmányozásától eltekintettem, mivel eme kísérletek, ezeknek igen nagy abszorpciója miatt, nem ígérkeztek célravezetőnek.

VI. A *fenil-alanin* abszorpciója lényegesen kisebb mint az előbb tárgyalt tiroziné, amint az a 11. táblázat 1a sz. oszlopából és a 6. ábra 1a jelzésű görbéjéből megállapítható. A fenilalanin tiszta vizes közegben vizsgálataim szerint csak egy abszorpciós maximumot mutat, ellentétben *Yuji Shibata* és *Tei-ichi-Asachina* vizsgálataival, akik két maximumot észleltek. Vizsgálataim szerint az abszorpciós maximum  $\lambda = 256'5 \text{ m}\mu$  hullámhossznál van, ahol a molekuláris extinkciókoefficiens  $\epsilon = 180$ . Ez az érték 1%-on belül megegyezik a *F. C. Smith* által közölt grafikonból leolvasható értékekkel, míg ellenben *Marchlewski* és *Nowotnowna* adataitól 80%-ban tér el.



6. ábra.



## 11. Táblázat.

(A 6. ábrához tartozó számadatok.)

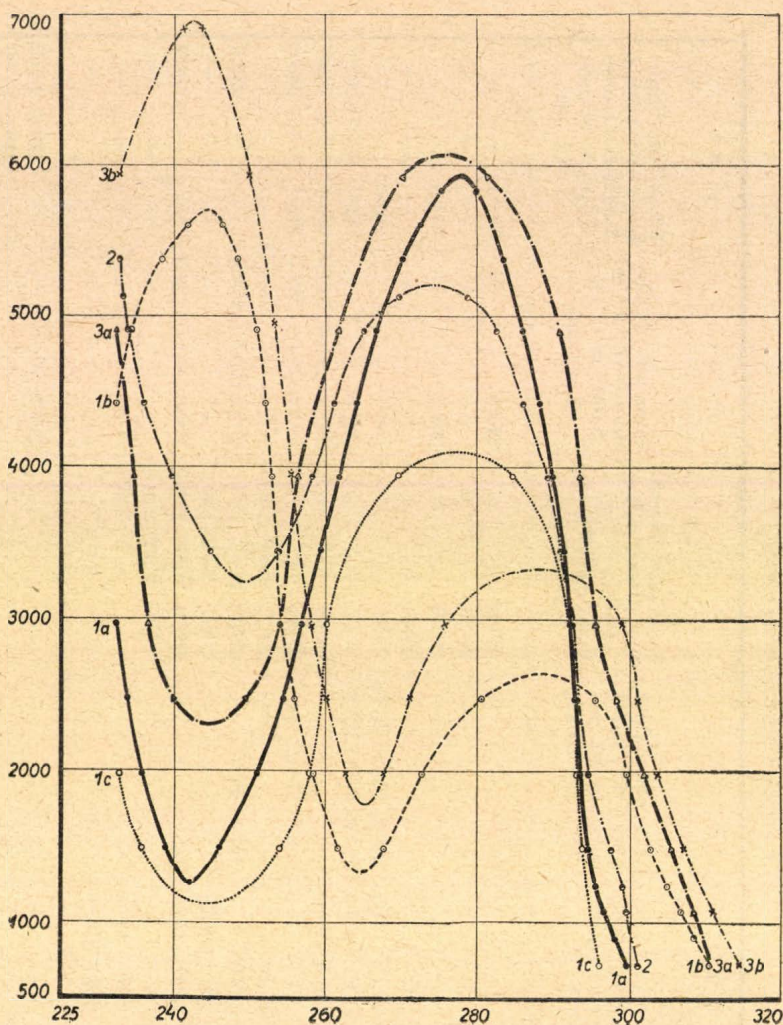
$\varepsilon$	1 a.			1 b.			2			3 a.			3 b.			
35·75	271·5	—	—	—	—	—	—	—	—	272·2	—	—	—	—	—	1. sz. oldat : Fenilalaninra 0·004 mólos, $d = 1$ cm.
53·50	270·5	239·0	230·0	—	—	—	271·0	—	—	—	—	—	271·7	—	—	1 b. sz. old. : Fenilalaninra 0·002 mólos, $\text{CH}_2\text{O}$ -re 16%-os, $d = 2$ cm.
74·50	269·0	243·0	227·0	272·0	—	—	269·7	238·5	228·0	270·0	240·6	230·9	—	—	—	2. sz. oldat : Fenilalaninra 0·002 mólos, $\text{H}_2\text{SO}_4$ -re 0·1 norm. $\text{CH}_2\text{O}$ -re 13%-os, $d = 2$ cm.
99·00	267·7	246·1	225·0	270·2	—	—	267·7	241·3	227·0	—	—	—	270·7	—	—	3 a. sz. old. : Fenilalaninra 0·002 mólos, NaOH-ra 0·1 n. $d = 2$ cm.
123·75	266·1	248·7	224·0	268·7	—	—	—	—	—	266·2	247·0	229·7	268·7	—	—	3 b. sz. old. : Fenilalaninra 0·002 mólos, NaOH-ra 0·1 n. $\text{CH}_2\text{O}$ -re 20%, $d = 2$ cm.
148·25	264·5	250·5	—	267·7	237·5	230·0	265·2	248·8	—	—	—	—	266·7	—	—	
172·50	260·5	253·7	—	266·7	239·8	227·8	264·5	250·8	—	264·2	251·6	228·5	264·7	249·8	240·3	
197·00	—	—	—	265·7	243·0	226·0	260·8	252·8	—	—	—	—	262·7	251·3	238·5	
221·00	—	—	—	264·2	245·6	224·0	—	—	—	—	—	228·0	261·2	256·0	237·5	
245·00	—	—	—	261·5	250·5	—	—	—	—	—	—	225·5	—	—	236·3	
268·75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	235·2	



12. Táblázat.  
(A 7. ábrához tartozó szám adatok.)

$\epsilon$	1 a.			1 b.			1 c.			2			3 a.			3 b.		
	1 a. sz. old.: Triptofánra 0'0002 mólos, d = 1 cm.			1 b. sz. old.: Triptofánra 0'0002 mólos, CH <sub>2</sub> O-re 16%-os, d = 1 cm.			1 c. sz. old.: Triptofánra 0'0002 mólos, maltózra 0'2 mólos, d = 1 cm.			2. sz. oldat.: Triptofánra 0'0002 mólos, HCl-ra 0'1 n. CH <sub>2</sub> O-re 16%-os, d = 1 cm.			3 a. sz. old.: Triptofánra 0'0002 mólos, NaOH-ra 0'1 n. d = 1 cm.			3 b. sz. old.: Triptofánra 0'0002 mólos, NaOH-ra 0'1 norm. CH <sub>2</sub> O-re 16%-os, d = 1 cm.		
715	299'5	—	—	310'5	—	—	296'0	—	—	301'0	—	—	310'5	—	—	314'4	—	—
900	298'0	—	—	308'5	—	—	—	—	—	300'0	—	—	—	—	—	—	—	—
1070	296'5	—	—	306'7	—	—	—	—	—	299'5	—	—	308'5	—	—	311'0	—	—
1245	295'5	242'0	—	305'0	—	—	—	—	—	299'0	—	—	—	—	—	—	—	—
1490	294'5	246'0	238'9	302'7	267'7	261'7	293'7	254'0	235'8	297'5	—	—	305'5	—	—	307'0	—	—
1980	293'4	250'8	235'7	299'5	272'2	258'5	293'0	208'0	233'0	294'5	—	—	301'8	—	—	303'5	267'7	262'7
2475	292'8	254'5	234'0	295'5	280'6	256'0	—	—	—	293'0	—	—	298'0	249'6	240'0	301'0	271'2	260'2
2965	292'2	256'8	232'5	—	254'0	—	292'0	260'2	—	292'5	—	—	295'5	254'0	236'7	299'5	275'7	258'8
3450	291'4	259'6	—	—	253'6	—	—	—	—	291'0	254'3	244'8	—	—	—	—	—	—
3940	290'0	261'8	—	—	253'0	—	284'6	269'7	—	289'8	258'3	239'8	293'3	256'5	234'8	—	—	255'6
4420	288'4	264'2	—	—	252'1	232'5	—	—	—	286'1	261'2	236'1	—	—	—	—	—	—
4900	286'0	266'7	—	—	250'8	234'4	—	—	—	282'6	265'2	234'0	291'0	261'7	232'5	—	—	253'3
5125	—	—	—	—	—	—	—	—	—	278'7	269'2	233'5	—	—	—	—	—	—
5375	283'5	270'2	—	—	248'3	238'5	—	—	—	—	—	233'0	—	—	—	—	—	—
5600	282'1	272'7	—	—	246'3	241'8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5825	280'0	275'5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5930	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	281'5	270'0	—	—	249'8	233'0
6900	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	243'6	241'3





7. ábra.

A fenil-alanin a tirozinnal ellentétben neutrális vizes közegben is reakcióba lép a formaldehiddel és a keletkező metilén-származék, a hullámhossz megváltozása nélkül, az abszorpciós maximumot és minimumot egyaránt magasabb extinkciójú helyre emeli. (11. táblázat 1 b jelzésű oszlop és 6. ábra 1 b sz. görbe). Más aldehidek, illetőleg ketonok hasonló viselkedést tanúsítottak s ezért adataikat sem számszerűleg, sem grafikusán nem tüntettem fel. Gyengén savanyú (0.1 normál kénsavas) közegben a fenil-alanin abszorpciós görbéje a neutrálishoz képest nem mutat lényeges változást, azért az idevonatkozó adatok közlését is mellőzöm. A fenil-alanin metilén-származéka kénsavas közegben is létrejön formaldehid hatására, amit az abszorp-



ciós görbének az előbbivel analóg megváltozása regisztrál. (Feltüntetve a 11. táblázat 2. sz. oszlopa és a 6. ábra 2. sz. görbéje által.) Hasonló változást idéznek elő a ketonok is. Ezek számszerű adatait nem tüntettem fel. A nátriumhidroxid hatása a molekuláris extinkció-koefficiens növekedésében nyilvánult meg, amint a 11. táblázat 3 a. sz. oszlopa és a hozzátartozó 6. ábra 3 a. számú görbéje mutatja. Lúgos közegben a formaldehid hatására a fenil-alanin abszorpciós görbéje egészen különös módon változott meg, amint az a 11. táblázat 3 b-vel jelzett oszlopából és a hozzátartozó 6. ábra 3 b. sz. görbéjéből látható. A maximum és a minimum egyaránt magasabb extinkciójú helyre került és egymástól való kölcsönös távolságuk a felére csökkent, azaz az abszorpciós csík megrövidült és egyszersmind a minimum a spektrum látható része felé is eltolódott.

VII. A *triptofán* tiszta vizes közegben igen nagy mértékű selektív abszorpciót mutat; az abszorpciós görbe maximuma  $\lambda = 277.5$  m $\mu$  hullámhossznál jelentkezik, ahol a molekuláris extinkció-koefficiens értéke 5925. (Feltüntetve a 12. táblázat 1 a. sz. oszlopa és a 7. ábra 1 a jelzésű görbéje által.) Ez a tapasztalatom 1—2% pontossággal megegyezik a *F. C. Smith* által közölt görbéből leolvasható eredménnyel, de az általa  $\lambda = 221.7$  m $\mu$  hullámhossz és  $\epsilon = 12500$  extinkció vidékén megadott második maximumot nem észlelhettem, mert ez már a használt készülék által hozzáférhető spektrális területen kívül esik. Formaldehid hatására neutrális közegben a triptofán abszorpciós görbéje a spektrum látható része felé tolódott el s a molekuláris extinkció-koefficiensek kb. 55%-ot csökkentek. (12. táblázat 1 b sz. oldat, 7. ábra 1 b jelzésű görbe). Ezen eltolódás következtében már a második maximum is az általam vizsgált spektrális területre esett. A szőlő- és gyümölcs-cukor csak igen kis változást idézett elő az abszorpciós görbén, amint azt a 13. táblázat 2. számú oszlopa mutatja. A maltóz által nyert effektus lényegesen nagyobb, de a formaldehid által előidézett effektust nem közelíti meg, amint az a 12. táblázat 1 c jelzésű oszlopából és a hozzátartozó 7. ábra 1 c jelzésű görbéjéből is látható. Gyengén savanyú (0.1 normál sósavas) közegben a triptofán abszorpciós görbéje csaknem teljesen azonos a vizes közegben jelentkező abszorpciós görbével s ezért az idevontatkozó adatokat sem számszerűleg, sem grafikusán nem tüntetem fel. A 0.1 normál sósavas közegben formaldehid hatására az abszorpciós maximum a kisebb, a minimum a nagyobb extinkciók felé tolódik el. (Feltüntetve a 12. táblázat 2. sz. oszlopában és a 7. ábra 2. sz. görbéje által.) Hasonló irányú, de összehasonlíthatatlanul kisebb mérvű effektust idéznek elő az aldehid- és keton-cukrok is, amint azt a 14. táblázat mutatja. A triptofán meglúgosítása az abszorpciós görbe emelkedését és az abszorpciós csík kiszélesedését idézte elő. (Lásd a 12. táblázat 3 a. sz. oszlopát és a 7. ábra 3 a. sz. görbéjét.) A formaldehid azonos módon reagál a triptofánnal lúgos közegben is mint neutrálisban, de az effektus kisebb, ami arra mutat, hogy a triptofán formaldehiddel képezett kondenzációs termékének keletkezéséhez a neutrális közeg előnyösebb (12. táblázat 3 b oszlop, 7. ábra 3 b. jelzésű görbe). Az aldehid- és keton-cukrok hatása itt is hasonló, de kisebb mint a formaldehidé, amint az a 15. táblázatból is látható.



Továbbá az is kitűnik ezen táblázatból, hogy a keton-cukrok triptofánra gyakorolt hatása nagyobb mint az aldehid-cukroké és az effektus nagysága nemcsak a keton-cukor koncentrációjától, hanem molekulásúlyától is függ. Ugyanis a legnagyobb effektust az általam vizsgált cukrok közül a legnagyobb molekulásúlyú maltóz idézte elő.

13. Táblázat.

$\epsilon$	1			2			
715	—	—	—	304.5	—	—	1. sz. oldat: Triptofánra 0.0002 mólos, szőlőcukorra 1 mólos, $d = 1$ cm.
900	299.5	—	—	—	—	—	
1070	299.0	—	—	302.5	—	—	
1245	298.0	—	—	—	—	—	2. sz. oldat: Triptofánra 0.0002 mólos, gyümölcscukorra 0.2 mólos, $d = 1$ cm.
1490	296.8	243.5	241.5	297.5	—	—	
1980	294.5	249.6	235.3	295.5	248.8	235.8	
2475	293.5	253.0	233.5	293.5	252.3	234.0	
2965	293.0	255.4	232.8	292.5	255.8	232.6	
3450	292.0	258.8	—	292.0	257.8	—	
3950	291.5	260.2	—	291.2	260.0	—	
4420	290.0	262.7	—	290.0	262.7	—	
4665	288.6	264.2	—	288.6	264.2	—	
4900	286.6	266.0	—	286.6	266.7	—	
5125	284.8	268.0	—	285.0	268.0	—	
5375	280.7	272.0	—	282.6	269.7	—	
5825	278.0	276.0	—	279.0	275.0	—	

14. Táblázat.

$\epsilon$	1			2			3			
715	300.0	—	—	300.5	—	—	299.0	—	—	1. sz. oldat: Triptofánra 0.0002 mólos, HCl-ra 0.1 norm., szőlőcukorra 1 mólos, $d = 1$ cm.
900	298.0	—	—	—	—	—	—	—	—	
1070	297.0	—	—	297.5	—	—	—	—	—	
1245	296.5	—	—	—	—	—	—	—	—	2. sz. oldat: Triptofánra 0.0002 mólos, HCl-ra 0.1 norm., gyümölcscukorra 0.2 mólos, $d = 1$ cm.
1490	294.7	242.5	—	295.7	—	—	294.7	243.0	—	
1980	293.5	249.6	236.1	294.3	246.8	236.8	293.5	250.5	237.8	
2225	—	—	—	293.0	249.8	235.8	—	—	—	
2475	292.8	251.6	235.0	292.0	250.8	234.8	—	—	—	
2965	292.0	255.6	233.0	291.5	254.3	233.3	292.5	255.3	234.3	3. sz. oldat: Triptofánra 0.0002 mólos, HCl-ra 0.1 norm., maltózra 0.2 mólos, $d = 1$ cm.
3450	291.0	257.3	—	291.0	257.3	—	—	—	—	
3950	289.6	260.0	—	290.3	259.7	—	290.5	260.7	232.5	
4420	287.6	264.4	—	288.6	262.2	—	—	—	—	
4665	285.6	265.2	—	286.6	264.2	—	—	—	—	
4900	284.6	267.7	—	284.1	265.7	—	283.6	268.2	—	
5125	282.6	268.7	—	281.6	267.2	—	—	—	—	
5375	281.6	270.7	—	280.6	269.7	—	274.0	—	—	
5825	278.5	273.0	—	275.0	—	—	—	—	—	



15. Táblázat.

$\varepsilon$	1			2			3			
715	312·5	—	—	307·5	—	—	303·5	—	—	1. sz. oldat: Triptofánra 0·0002 mólos, NaOH-ra 0·1 n., szőlőcukorra 1 mólos, $d = 1$ cm.
900	311·5	—	—	—	—	—	—	—	—	
1070	310·5	—	—	303·0	—	—	—	—	—	
1245	309·0	—	—	—	—	—	—	—	—	
1490	305·5	—	—	300·0	—	—	299·5	—	—	2. sz. oldat: Triptofánra 0·0002 mólos, NaOH-ra 0·1 n., gyümölcscukorra 0·2 mólos, $d = 1$ cm.
1980	301·0	247·0	243·0	296·5	251·3	239·8	298·0	251·0	234·8	
2225	—	—	—	296·2	252·3	—	—	—	—	
2475	298·0	253·0	239·5	295·0	253·8	—	—	—	—	
2965	296·5	255·3	236·0	293·0	256·8	—	294·5	258·8	238·3	3. sz. oldat: Triptofánra 0·0002 mólos, NaOH-ra 0·1 n., maltózra 0·2 mólos, $d = 1$ cm.
3450	294·5	258·3	234·8	291·7	259·8	—	—	—	—	
3950	293·0	260·2	233·9	291·0	263·5	—	293·0	264·2	233·5	
4420	292·5	263·5	233·0	289·6	267·5	—	—	—	—	
4665	291·0	265·7	—	288·6	270·2	—	—	—	—	
4900	289·9	266·7	—	286·0	272·2	—	284·6	274·7	—	
5125	287·5	268·7	—	282·0	275·5	—	—	—	—	
5375	285·0	271·5	—	—	—	—	—	—	—	

16. Táblázat.

$\varepsilon$	1	2	3	4	5	6	7	
2·86	372·0	415·0	357·0	—	332·5	—	—	1. sz. oldat: Hisztidin-hidrokloridra 0·0125 mólos, $d = 4$ és 1 cm.
4·28	345·0	395·0	323·0	412·0	323·0	—	—	
5·32	—	—	—	—	—	370·0	347·0	2. sz. oldat: Hisztidinre 0·0125 mólos, NaOH-ra 0·1 n., $d = 4$ és 1 cm.
5·96	323·0	378·0	311·0	—	—	—	—	
7·92	309·0	352·0	304·5	357·0	300·0	—	—	3. sz. oldat: Hisztidin-hidrokloridra 0·0125 mólos, HCl-ra 0·1 n., $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 13%-os, $d = 4$ és 1 cm.
8·56	—	—	—	—	—	340·0	322·0	
11·90	297·0	337·0	286·5	339·0	286·5	312·0	302·0	4. sz. oldat: Hisztidinre 0·0125 mólos, NaOH-ra 0·1 n., $\text{CH}_2\text{O}$ -ra 13%-os, $d = 4$ és 1 cm.
15·80	287·5	322·5	275·2	321·5	265·0	281·0	285·0	
19·60	268·2	311·0	261·0	—	—	—	—	5. sz. oldat: Hisztidin-hidrokloridra 0·0125 mólos, HCl-ra 0·1 n., szőlőcukorra 0·8 mólos, $d = 4$ és 1 cm.
23·70	262·5	300·0	259·0	—	—	242·5	259·0	
27·00	250·0	292·0	254·8	—	—	—	—	6. sz. oldat: Hisztidin-hidrokloridra 0·0125 mólos, HCl-ra 0·1 n., gyümölcscukorra 0·2 mólos, $d = 2$ és 1 cm.
31·50	240·0	284·0	—	290·0	238·5	239·0	238·0	
39·60	236·2	270·0	251·7	—	—	237·5	237·0	7. sz. oldat: Hisztidin-hidrokloridra 0·0125 mólos, HCl-ra 0·1 n., maltózra 0·2 mólos, $d = 2$ és 1 cm.
47·44	235·2	259·0	—	253·7	236·2	236·2	235·5	
55·20	—	253·0	248·8	—	—	236·0	235·0	
63·04	234·0	249·5	—	252·0	235·1	235·5	234·6	
70·72	—	246·5	247·0	—	—	234·7	234·0	
78·40	—	243·0	—	—	234·0	234·5	234·0	
86·00	—	241·0	246·0	—	—	233·8	—	
93·20	—	240·0	—	—	—	—	233·5	
100·20	—	239·5	—	—	—	—	—	



VIII. A *hisztidinnek*, mivel benne fenil- vagy oxi-fenil-csoport nem foglaltatik, annak ellenére, hogy ciklusos vegyület, határozott abszorpciós csíkja az ultraibolyában nincs, azaz nem mutat szelektív abszorpciót. Vizsgálataimnál hisztidin-hidrokloridból indultam ki s azt savanyú és lúgos közegben vizsgáltam. A hisztidin abszorpciója lényegesen nagyobb mint az alifás aminosavaké, amint azt a 16. táblázat is mutatja. Ugyanebből a táblázatból kitűnik, hogy a hisztidin abszorpciója sósavas közegben kisebb mint nátriumhidroxidosban. Formaldehid hatására sósavas közegben az abszorpciós görbe alig mutat változást, míg lúgos közegben a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el és az extinkció-koefficiensek nagyobbodnak. A különböző cukrok éppen úgy mint a formaldehid savanyú közegben igen lényegtelen kis változásokat idéznek elő, lúgosban nagyobbat. Azonban a 0·1 normál lúgos közegben már a cukrok is bomlást szenvedhetnek és veszélyeztetik a mérések megbízhatóságát, ezért ezeknek az adatoknak számszerű feltüntetését mellőzöm.

17. Táblázat.

$\epsilon$	1	2	
28·6	332·0	332·0	1. sz. oldat: Cisztinre 0·005 mólos, NaOH-ra 0·25 norm., $d = 1$ cm.
59·6	303·0	301·5	
79·6	—	295·2	
99·0	292·0	290·3	
118·6	—	284·0	2. sz. oldat: Cisztinre 0·005 mólos, HCl-ra 0·25 mólos, $d = 1$ cm.
138·0	284·5	281·8	
157·6	—	279·0	
176·8	280·0	276·0	
215·0	276·0	271·5	
233·0	—	268·8	
276·0	—	264·0	
289·0	270·0	—	
315·2	—	260·6	
353·6	—	253·0	
392·0	—	242·0	
428·0	258·0	—	
596·0	249·0	—	

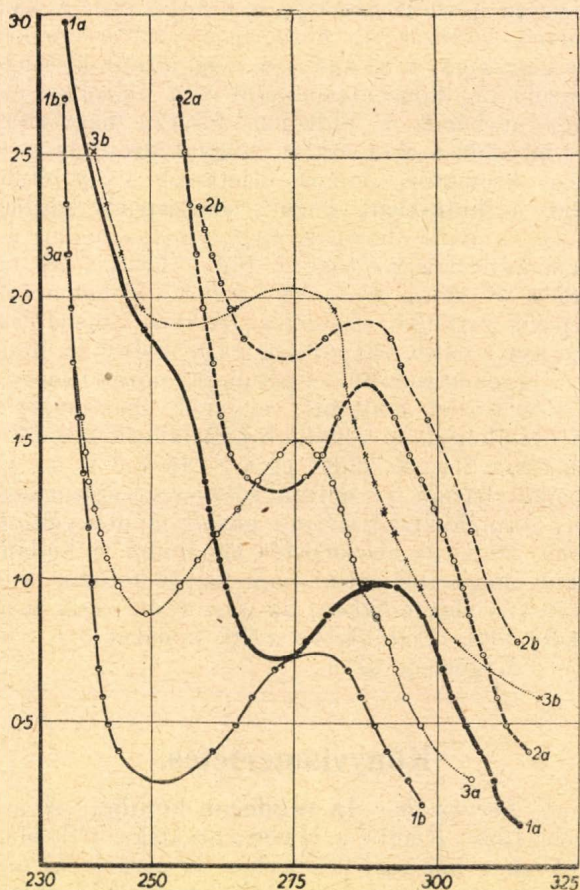
IX. A *cisztin* abszorpciós spektrumát vizsgálva (17. táblázat) az általam tanulmányozott spektrális területen határozott szelektív abszorpciót nem észleltem, ellentétben Ward, majd Marchlewski és Nowotnowna vizsgálataival. Ámbár az általam talált abszorpciós görbe nem zárja ki a szelektivitást, mert inflexiószerű hajlást mutat, ami egy rejtett szelektív abszorpcióra enged következtetni. Lúgos közegben a cisztin abszorpciós görbéje nem mutatkozott állandónak, 1—2 nap alatt az extinkció jelentékeny csökkenést mutatott. S mivel a cisztin sem savanyú sem lúgos közegben formaldehiddel nem reagált, a vizsgálatokat tovább nem folytattam.

X. Az aminosavakon végzett kísérleteim kiegészítéseképpen egy-két fehérje abszorpciós spektrumát is megvizsgáltam. Az idevonat-



kozó táblázataimban nem a molekuláris, hanem az 0.1%-ra számított extinkció-koefficienseket tüntettem fel. A hullámhosszakat itt is  $m\mu$ -ban közlöm.

A *kazein* 0.01 normál nátriumhidroxiddal készített oldatának abszorpciós viszonyait a 18. táblázat 1 a. sz. oldata és a hozzátartozó 8. ábra 1 a. sz. görbéje tünteti fel. Ez a görbe egybeesőnek mondható



8. ábra.

az *Abderhalden* és *munkatársai* által (l. c.) közölt görbével. Az abszorpciós maximum  $\lambda = 290.0 m\mu$  hullámhossznál van, ahol a 0.1%-ra vonatkoztatott extinkció-koefficiens értéke  $\epsilon = 1.0$ . A görbe felfelé haladó szára inflexiószerű hajlást mutat, amely a fenil-alanin hatásának minősíthető. Formaldehid hatására a fenti kazein oldat abszorpciós görbéje a tirozínéval analóg módon változik meg; nevezetesen az abszorpciós maximum a kisebb hullámhosszak felé tolódik el s az extinkció-koefficiens mintegy 25%-os csökkenést mutat. (Feltüntetve a 18. táblázat 1 b sz. oldat, 8. ábra 1 b jelzésű görbéje által.)



Ezután 1%-os kazein oldatot készítettem normál nátrium-hidroxiddal s azt visszafolyós hűtővel ellátott lombikban vízfürdőn forraltam 24 órán át. Ebből időnkint kivett próbákat 10, illetőleg 20-szoros hígításban spektrál-fotometriai vizsgálatnak vetettem alá. Számszerűleg és grafikusan azonban csak a 24 órás hidrolizátumra vonatkozó eredményeket tüntetem fel. (Az extinkció-koefficiensek itt is 0.1%-ra vonatkoznak.) Amint a 18. táblázat 2 a. sz. oszlopa és a 8. ábra 2 a jelzésű görbéje mutatja, a hidroliziskor a kazein-molekulában végbemenő változás az abszorpciós görbe emelkedését idézte elő, amelynek nagysága, a részletesen nem közölt kísérleteim szerint, függ a hidrolizáló lúg koncentrációjától és a hidrolízis időtartamától. Az abszorpciós görbének a hidrolízis folytán magasabb extinkciójú helyre történt eltolódása arra mutat, hogy hidroliziskor a molekulában valamilyen kromofor csoport keletkezik, vagy eltűnik. Formaldehid hatására a hidrolizált kazein abszorpciós görbéje emelkedő tendenciát mutat, a hullámhosszak megváltozása nélkül és az eltolódás nagysága a hidrolízis mértékétől függ. (Lásd a 18. táblázat 2 b. sz. oldatát és a 8. ábra 2 b. sz. görbét.) Tehát a formaldehid a kazein abszorpciós görbéjén *ellentétes irányú* elmozdulást idéz elő, aszerint amint azzal nativ állapotban, vagy hidrolízis után reagál.

A 24 órás lúgos kazein-hidrolizátum 0.1 normál sósavas közegben olyan abszorpciós görbét mutatott, melynek maximuma a lúgoshoz képest kisebb extinkciójú és rövidebb hullámhosszúságú helyen jelentkezett (18. táblázat 3 a. sz. oldat és a 8. ábra 3 a. sz. görbe). A 24 órán át hidrozilált kazein 0.1 normál sósavas közegben észlelt abszorpciós spektruma formaldehid hatására analóg módon változik meg mint lúgos közegben, t. i. az abszorpciós maximum, a hullámhossz megváltozása nélkül, magasabb extinkciójú helyre tolódik s az abszorpciós görbe szelektivitása csökken, az abszorpciós csík magassága eleynyészően csekély lesz. (Feltüntetve a 18. táblázat 3 b. oszlopa és a 8. ábra 3 b jelzésű görbéje által.) (Folytatjuk.)

## Könyvismertetés.

*Bubanović Ferenc dr.: Iz moderne kemije.* (A modern vegytanból.) Zagreb, 1929. Kiadta a Matica hrvatska. 249 oldal.

Szerző ebben a népszerű könyvben az olvasó elé tárja a vegytan legújabb vívmányait és kutatómódszereinek legújabb irányait. A könyv nem öleli fel a vegytan valamelyik szervesen körülrzárt részét, hanem 15 fejezetben önálló témát tárgyal, könnyen érthető és vonzó alakban.

Szerzőt főleg két, a háború után a horvát népben felmerült jelenség ösztökelte a könyv megírására. Először a vegytan iránt megnövekedett érdeklődés, új vegytani intézmények létesítése, vegyi gyárak növekedése és a vegytannak a mindennapi életben való szereplése; másrészt a transcendens gondolkodásnak állandó térhódítása, amely arra törekszik, hogy a természettudományi kutatások pozitív eredményét kétségbevonja. Szükséges volt a horvát művelt közönséget e téves tanok tarthatatlanságára figyelmeztetni. *Kadić O. dr.*



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

## *Magyar gyártmány!*

Szabadalmazott

# REAKCIOMETER

dr. Kühn szerint

a talajok vagy más zavaros oldatok reakciószámanak (pH) gyors, helyszíni meghatározására.

A módosított új készülék csak két indikátorral, „Komplex I” és „Komplex II”-vel van felszerelve és két szabadalmazott színskálájával az összes pH értékek 4·00-től 12·00-ig azonnal megállapíthatók.

A dr. Kühn-féle szab. Reakciometerrel kolorimeteresen határozhatjuk meg az összes eljárások között a pH értékeket a leggyorsabban, legegyszerűbben és a legolcsóbban.

*Egy meghatározás költsége körülbelül csak 3 fillér.*

A teljesen felszerelt úti-készülék vulkán-fiber kézitáskában, a szükséges összes vegyszerekkel és 50 darab szab. kolorcsővel **55 P.**

Rendkívüli egyszerűsége folytán még a teljesen laikus is azonnal pontos méréseket eszközölhet a készülékkel.

Részletes illusztrált prospektust kívánatra díjmentesen küld az egyedárusító:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**Budapest,**

**VI., Andrásy-út 28.**

**Telefon: Aut. 186—17.**



# ORGANIKUS CHEMIA

ÍRTA

DR ZECHMEISTER LÁSZLÓ  
EGYETEMI TANÁR

(KÉT KÖTETBEN)

**Most jelent meg az I. kötet!**

Tárgyalja 30 fejezetben, 254 oldalon  
a szerves kémiai alapismereteket és  
a nyíltláncú vegyületeket.

***Bolti ára 14 pengő.***



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS

TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA

BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV  
SZARVASY IMRE

BUGARSZKY ISTVÁN  
VARGA JÓZSEF

KARLOVSZKY GEYZA  
'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. OKTÓBER

XXXVI. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

BUDAPEST

KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



# TARTALOM.

	Oldal
<i>Dubovitz Hugó:</i> Egyszerű módszerek a tiszta palmitin- és sztearinsavak tetszőleges mennyiségben való készítésére . . . . .	153
— Einfache Methoden zur Reindarstellung von Palmitin- und Stearinsäure in beliebig grossen Mengen . . . . .	156
<i>Gróh Gyula és Faltin Ernő:</i> A benzol mennyiségi meghatározása alkoholos oldatokban . . . . .	156
— Quantitative Bestimmung des Benzols in alkoholischen Lösungen . . . . .	149
Leclanché-típusú szárazelemek sarokfeszültségének és kapacitásának javítása	160
Versuche zur Erhöhung der Kapazität an Trockenelementen der Type Leclanché . . . . .	164
<i>Hanák Mária:</i> Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	164

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

**Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegen-nyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünidő kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendszeres tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kíváncsok, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

H A V I S Z A K L A P

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

XXXVI. KÖTET.

1930. OKTÓBER

10. FÜZET.

## Egyszerű módszerek a tiszta palmitin- és sztearinsavnak tetszőleges mennyiségben való készítésére.<sup>1</sup>

*Dubovitz Hugó-tól.*

A palmitin- és a sztearinsavról az a felfogás, hogy igen nehéz tiszta állapotban előállítani. Erre mutat magas ára is: a német gyárak katalógusai szerint kg-ként 45—70 RM-ba kerül. E két sav szintetikusán felépítve megfizethetetlen. Készítésére rendszerint azt az utat választják, hogy megfelelő savban dús szilárd növényi vagy állati zsírból indulnak ki, abból leválasztják a zsírsavat, a folyós zsírsavakat hígabb hideg alkohollal kioldják s a szilárd zsírsavakat ismételtén átkristályosítják, míg olvadáspontja, aciditása stb. a megfelelő értékeket megközelítik, mert azokat teljesen elérni így alig lehet. Ez a fáradságos eljárás meg is magyarázza és indokoltá teszi az áru nagy árát. Vannak azonban módszerek, melyek lehetővé teszik, hogy a fent említett módon készült savaknál sokkal tisztább sztearin- és palmitinsavat, melyek valóban chemiailag tiszták, egyszerű és olcsó módon tetszés szerinti mennyiségben készítsünk: néhány grammot laboratóriumi célokra, vagy akár waggonszámra, ipari célokra.

Felvethető a kérdés, szükség van-e nagy mennyiségű *tiszta* palmitin-, illetve sztearinsavra? Eddig nem is gondolhattak a tiszta palmitin- illetve sztearinsavra rendkívül nagy ára miatt s így e cikkekben a laboratóriumi és tudományos céloktól eltekintve, más kereslet nincs, ez pedig rendkívül kicsiny. Hogy a tiszta palmitin- és sztearinsavnak, ha olcsók, lehet találni technikai alkalmazásokat, igazolja az a körülmény, hogy *e tiszta savak sajátságai nem azonosak a technikai sztearin sajátságaival*, noha ez utóbbi főképp a két sav különböző elegye.

A technikai sztearin főképp két minőségben fordul elő, ú. n. szaponifikát- és desztillát-sztearin alakjában. Előbbi nagyobb mennyiségű palmitinsav mellett kisebb mennyiségű sztearinsavat tartalmaz, egész kis mennyiségben egyéb szilárd savakat és 2—5% folyós olajsavat. Titere (dermedéspontja) 53—55°, szövete kissé kristályos, az anyag kemény. A desztillát-sztearin hasonló összetételű, de 15—30% izoolajsavat is tartalmaz, titere (dermedéspontja) 47—52° C. Szövete kristályos, néha igen nagy mértékben, tapintása kissé zsíros és kevésbé kemény, mint a drágább szaponifikát-sztearin. Ezzel szemben a tiszta

<sup>1</sup> Készült a magyar „Széchenyi Tudományos Társaság” támogatásával.



palmitinsav és a tiszta sztearinsav magas titerű: előbbié 62·6°, utóbbié 69·7°; megolvasztás és kihülés után mindkettő kristályos szövetű, lágy, az újjak között könnyen szétnyomható s így rendkívül könnyen poríthatók, sztearinhoz vagy káli- és nátronszappan készítéséhez használva, annak sajátságait rendkívül erősen befolyásolják stb.

1. A *palmitinsav készítésére* az ú. n. chinai növényfaggyút (*stilingia-faggyút*) használjuk. Erről a növényi zsírról azt mondják az irodalmi adatok, hogy palmitinsavban gazdag, más adatok szerint kizárólag palmitinból és oleinből áll. Amennyiben a mag nincs a terméshúsal együtt feldolgozva, a *stilingia-faggyú* zsírsava valóban csupán palmitinsavból és olajsavból áll, ellenkező esetben telítetlenebb zsírsavak is vannak a folyós zsírsavakban. Ez azonban a palmitinsavra való feldolgozást nem gátolja.

A növényfaggyúból mindenek előtt a zsírsavat választjuk le. Kicsinyben ez történhetik kálilúggal, nagy mértékben autoklav- vagy Twitschel-bontással. Ez utóbbiakkal 4—6% közömböszsír marad a zsírsavban, ami azonban a gyártás folyamán a palmitinsavból eltávozik. Hasonlóképp az sem zavar, ha a palmitinsavon kívül kis mennyiségű egyéb szilárd zsírsav van jelen, tekintet nélkül arra, hogy olvadáspontja a palmitinsavénál kisebb vagy nagyobb.

A növényfaggyú zsírsavat sajtolásnak vetjük alá, hogy a folyós olajsav eltávozzék. Sztearingyárakban a hideg-sajtón meglehetősen lassan kell sajtolni, mert különben kibujik a préskendőn, vagy elszakítja azt. A hidegen sajtolt lepényeket átolvasztjuk és 1 cm vastag lepényekké öntve, meleg sajtolásnak vetjük alá, mi által a termék már 98% palmitinsavat és 2% olajsavat tartalmaz. Ezt a terméket egyenlő súlyú 90 súlyszázalékos alkoholban oldjuk s kb. 3 cm vastag lepényekké öntjük; az alkoholtartalmú lepények megszilárdulnak, aztán hidegen, majd átolvasztás nélkül melegen sajtoljuk. A préskendőkből kivett anyag széleit letördelve, a többit 100°-on az alkoholtól kiszárítjuk és lepényekbe öblítjük. A következő nagyüzemi próba vegytiszta palmitinsavat eredményezett.

1. Az autoklavban bontott növényfaggyúzsírsav. Titer 50·4° C. Jódszám: 44·7. Savszám: 198·8. Elszappanosításszám: 215·3. Közömböszsír: 7·7 %.

2. Hideg és meleg sajton először kipréselve: Titer 60·8°. Jódszám: 2·42. Savszám: 218·2. Elszappanosításszám: 218·5.

3. Alkoholal keverten hidegen sajtolva és az alkoholt elűzve. Titer: 62·0° C. Jódszám: 1·16. Savszám: 219·0. Elszappanosításszám: 219·0.

4. Ugyanez melegen is sajtolva és az alkoholt elűzve (zárójelben a tiszta palmitinsav megfelelő adata). Titer: 62·6° C (62·6°). Jódszám: 0·45 (0·00). Savszám: 219·2 (219·2).

A Wijs szerint meghatározott kicsiny jódszám valószínűleg substitutiótól és nem additívtól eredt.

Ha laboratóriumban akarunk tiszta palmitinsavat készíteni és nincs hidraulikus sajtonk, utóbbi helyett igen jó eredménnyel használhatunk nagyobb parallel-satut, melynek pofái közé egy-egy vaslemezt teszünk s ezek közé a sajtolandó anyagot. Miután ezzel az eszközzel kisebb nyomást fejthetünk ki, ajánlatos már az első sajtolást



is alkohollal kevert lepénnyel végezni s szükség esetén harmadik sajtolást is végezni.

2. *Tiszta sztearinsav sheavajból.* Míg a stillingia-faggyú szilárd zsírsava csupán palmitinsavból áll, addig a *Bassia Parkii* magvaiból készülő sheavaj szilárd zsírsava tiszta sztearinsav. A nagyobb mennyiségű elnemszappanosítható nem árt, mert sajtolásnál egész mennyiségében eltávozik. Ha a sheavaj nem lenne elég világos színű, kénsavval való acidifikálás után desztillálhatjuk. Az így keletkező izoolajsav a melegsajtolásnál teljesen elváltozik.

Az üzemi kísérleteknél felhasznált sheavajzsírsav: Savszám: 177.1. Elszappanosítási szám: 187.9. Közömbösszír: 5.6 %. Elnemszappanosítható: 4.3 %. Titer: 55.0° C.

A kész sztearinsav adatai (zárójelben a tiszta sztearinsav megfelelő adatai):

Titer: 69.7° C° (69.7°). Jódszám: 0.41 (0.00). Savszám: 197.5 (197.5). Elnemszappanosítható: 0.10 (0.00).

3. *Sztearinsav olivajból,* hidrogénezés segítségével. Az olivolaj túlnyomóan trioleinből áll, kis mennyiségű telítetlenebb zsírsav (linolsav) mellett. Ezenkívül tartalmaz kevés szilárd zsírsavat is, glicerid alakjában, é. p. a melegebb klímájú vidékekről származó (afrikai) olivolajban több a szilárd zsírsav, mely nagyobb részt palmitinsavat tartalmaz. Feldolgozásra tehát szilárd zsírsavban szegény pl. nizzai olivolajat használunk, melyből mindenek előtt leválasztjuk a zsírsavat s hűtéssel lehetőleg eltávolítjuk a szilárd zsírsavat. Ezután az olajsavat hidráljuk. Elméletileg lehetséges az olajsavat teljes hidrálással sztearinsavvá alakítani; eközben nemcsak az olajsav, de a jelen levő linol- és linolénsav is sztearinsavvá alakul. Ennek az eljárásnak azonban sok hátránya van, nevezetesen a teljes telítés igen sokáig tart: a hosszas hevítés folytán lactonok és anhydridek keletkeznek, melyek a készítményt fertőzik; a keletkező izoolajsav, a közömbösszír a sztearinsavban marad, végül a sav színe nem fehér, hanem világos sárga, mely csak desztillálással fehéríthető, ami költséges. Célszerűbb tehát az 1. pontban közölt tapasztalatok felhasználása és az olajsavat csak addig hidrálni, míg 89—90 jódszáma 35—40-re csökken. Innen kezdve a feldolgozás azonos azzal, melyet 1. alatt ismertettem. A sajtolásnál, főként az alkoholos melegsajtolásnál a kis mennyiségű palmitinsav, lactonok, anhydridek, izoolajsav, közömbösszír, az elnemszappanosítható és a színező anyagok az olajsavval együtt eltávoznak s a préskendőben fehérszínű, tiszta sztearinsav marad vissza, melynek tisztasága azonos a sheavajból készült sztearinsavéval.

Üzemileg ajánlatos a zsírsav hidrálását nikkel- vagy nikkelbélésű autoklávban végezni. Laboratoriumi hidrálására a következő egyszerű módszert ajánlom. Nikkelt salétromsavban oldunk vagy kész nikkel-nitrátból indulunk ki s ebből 20%-os oldatot készítünk  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ -ra számítva]. Borsónyi nagyságra aprított horzsakövet híg salétromsavval kifőzünk s közönséges, majd desztillált vízzel kiforralva, savmentessé tesszük. Ezután a fenti nikkeloldatból annyit öntünk reá, hogy elfödje s porcellántálban kis lángon, folytonos keverés közben beszárítjuk, azután lehetőleg sötétvörös izzás alatt keverés közben tovább hevítjük, míg a barna nitrozus gőzök eltávo-



zása megszűnt s a nikkelnitráttól eredetileg zöld horzsakő a nikkelsesquioxiddal ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) fekete lett. A kivett próba kilúgozása nem ad difenilamin-reakciót. A fekete horzsakő-darabokat széles üvegcsőben égetőkemencébe helyezzük, a csövet nem takarjuk le s a levegőt hidrogénnel kiszorítjuk. A kereskedésben kapható 125 at-ra komprimált hidrogén ma olyan tiszta, hogy legtöbbször minden tisztítás nélkül felhasználható. Ezután a lámpasort meggyújtjuk, a lángot egész apróra állítjuk. A redukció megindulását jelzi, ha a fekete horzsakő-darabkák ismét megzöldülnek, mert a nikkelloxyd a zöldszínű nikkelloxyddá ( $\text{NiO}$ ) alakul. Ha a redukció tovább halad, a horzsakő ismét megfeketedik, mert a nikkelloxyd fémnikkellé alakul; ezután még addig hevítjük, míg víz már nem keletkezik s a lángot eloltva a csövet hidrogénáramban lehűtjük. Az így készült nikkeles horzsakövet frakcionáló lombikba töltjük, annyi hidrálendő anyagot töltünk bele, hogy a horzsakövet elfödje s gummidugóval, melyben fenékgig érő hidrogénbevezető cső és hőmérő van, elzárjuk. A lombik kivezető csövét ajánlatos a fülke nyílásába vagy más módon szabadba vezetni. Ezzel az egyszerű berendezéssel 160—200°-on 24 óra alatt minden nyomás nélkül zsírok és zsírsavak jódszámát csaknem 0-ra lehet csökkenteni.

### Einfache Methoden zur Reindarstellung von Palmitin- und Stearinsäure in beliebig grossen Mengen.

Die hier geschilderten Verfahren sind einfach und billig und deshalb sowohl im Kleinen wie auch im Grossen verwirklichtbar. Diese Säuren haben noch keine industrielle Verwendung, aber da ihre Eigenschaften nicht dieselben sind, wie die des technischen Stearins ist ihre praktische Anwendung möglich. Bei diesem Verfahren wird die reine Palmitinsäure aus chinesischem Pflanzentalg, die reine Stearinsäure aus Sheabutter oder hydriertem Olivenöl durch mehrmaliges kaltes und warmes Pressen gewonnen, wozu zu letzt die mit Alkohol vermengte Fettsäure verwendet wird.

H. Dubovitz.

### A benzol mennyiségi meghatározása alkoholos oldatokban.

Gróh Gyula és Faltin Ernő-től.

— Közlemény a m. kir. Állatorvosi Főiskola chemiai intézetéből. —

A „Motalko“-keverék előállításához használt abszolút alkohol gyártása nálunk, de egyebütt is tudvalevően főként az ú. n. benzolos eljárás segítségével történik. Ilyformán meg van a lehetősége annak, hogy benzolnyomok maradhatnak az abszolút alkoholban.

A benzol mennyiségének alkoholban való meghatározására az irodalomban több eljárás is található. Ezek egy része a benzol szulfurálásán illetőleg nitrálásán és az így kapott vegyületeknek bizonyos színreakciók segítségével való kolorimetriás meghatározáson alapszik.



(*A Noll*,<sup>1</sup> *Formanek*,<sup>2</sup> *J. M. Haley*<sup>3</sup>) *Desvergues*<sup>4</sup> módszere szerint nefelometriás úton határozható meg az alkohol benzoltartalma oly módon, hogy a vízzel hígított alkoholos benzololdatot alacsony hőmérsékletre lehűtve a benzol oldott állapotból emulzió formájába megy át. Az emulzió opaleszcenciájának mértékéből következtetni lehet az oldat benzoltartalmára. *F. W. Babington* és *A. Tingle*<sup>5</sup> az etilalkoholt ecetsavvá oxidálják s az elegyből a benzolt petróléterrel kirázzák. Utóbbi térfogatnövekedése adja a benzoltartalmat.

Ezek az eljárások azonban meglehetősen kevésbé érzékenyek ahhoz, hogy a Motalkó-szeszben netán jelenlevő csekély mennyiségű benzolt segítségével pontosan meghatározhassuk.

Megkíséreltük ezt a feladatot a benzol ama sajátosságának alapján megoldani, hogy az a spektrum ultraibolya részében nagyfokú és jellegzetes szelektív abszorpciót mutat,<sup>6</sup> míg evvel szemben az etilalkohol a színekép ugyanezen részeiben egyáltalában nem abszorbeál.

Mindenekelőtt felvettük a benzol tiszta alkoholos oldatának abszorpcióspektrumát a rendelkezésünkre álló *Higler*-féle *E 3*-típusú kvarcspektrográffal, mely *Judd-Lewis*-féle szektorfotométerrel állt összeköttetésben. A kapott eredményeket a mellékelt rajz *A* görbéjével ábráztuk. Az abszcisszán a hullámhosszak, az ordinátán pedig az extinkciókoefficiensek vannak feltüntetve. Utóbbiak olyan alkoholos oldatra vannak vonatkoztatva, melyeknek 100 cm<sup>3</sup>-ében 1 gramm benzol foglaltatik. Mint látható, három igen meredek extinkciós maximum figyelhető meg 249, 254.5 és 261 m  $\mu$  hullámhossznál. Közülük a középső a legmagasabb és természetesen ez egyuttal a legalkalmasabb a mennyiségi meghatározások szempontjából. Az extinkciókoefficiens értéke itt a maximum helyén 32.8. Külön kísérletekkel meggyőződünk arról, hogy ez az érték független a benzol koncentrációjától és a rétegvastagságtól, vagyis, hogy az alkoholos benzololdatokra nézve érvényes a *Beer-Labert*-féle törvény.

A fenti extinkciókoefficiens birtokában a benzoltartalom kiszámítására a következő képletet használjuk:

$$c = \frac{1}{32.7 \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$$

hol *c* jelenti 100 cm<sup>3</sup> folyadék benzoltartalmát grammokban, *d* az alkalmazott rétegvastagságot centiméterekben, *I*<sub>0</sub> a belépő és *I* a kilépő sugarak intenzitását. Megjegyezzük, hogy  $\log \frac{I_0}{I}$  értéke az általunk használt szektorfotométeren közvetlenül leolvasható.

A *Judd-Lewis*-féle eszközzel használható maximális rétegvastagság 10 cm. Ha másrésről tekintetbe vesszük azt, hogy kielégítő

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl. 1929. II. 1368 és 1498.

<sup>2</sup> Ugyanott, 1928. II. 513.

<sup>3</sup> 1927. I. 1762.

<sup>4</sup> " 1928. I. 2190.

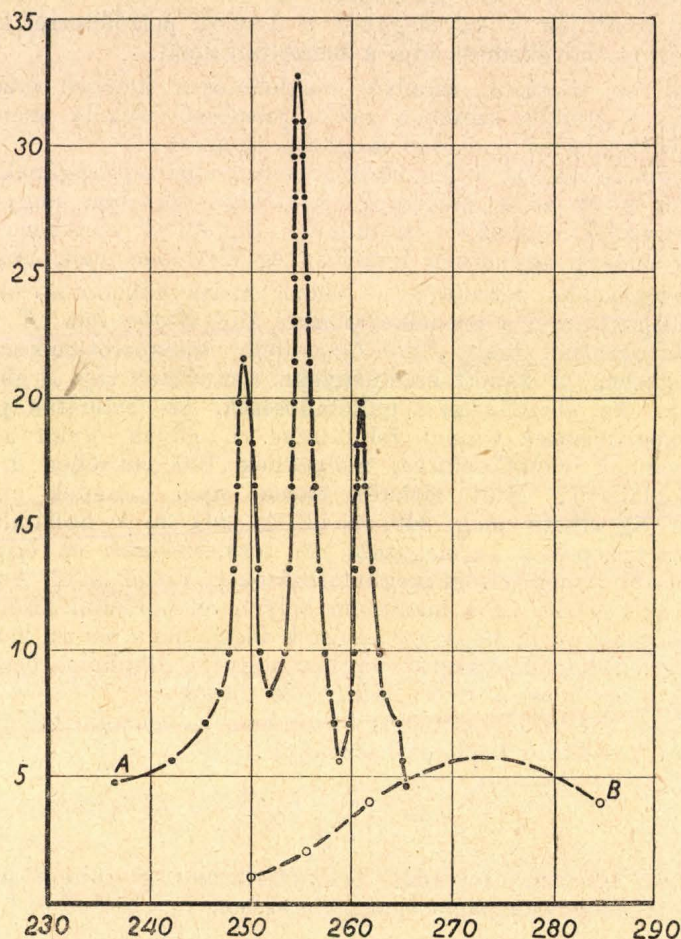
<sup>5</sup> " 1920. II. 160.

<sup>6</sup> Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques VII. kötet 812–815. oldal. Az itt közölt eredmények a benzol hexános oldataira vonatkoznak,



pontossággal csak úgy dolgozhatunk, ha  $\log \frac{I_0}{I}$  értéke mintegy 0,3, úgy a fenti képlet szerint

$$c = \frac{1}{32,7 \cdot 10} \cdot 0,3 = 0,00092$$



vagyis az minimális benzoltartalom, melyet még kielégítő pontossággal meghatározhatunk, kerek számban 0,001 gramm 100 cm<sup>3</sup> folyadékban.

Ami a meghatározás pontosságát illeti, tudnunk kell, hogy az általunk használt ultraibolya spektrálfotometriás mérések hibahatára kedvező feltételek mellett nem nagyobb, mint az abszolút érték  $\pm 3\%$ -a s így a benzoltartalom is ilyen pontossággal mérhető. Ha ilyen pontosságot kívánunk elérni, mulhatatlanul szükséges azonban, hogy a készüléket esetenként kalibráljuk, vagyis ismert benzoltartalmu tiszta alkohollal is készítsünk parallel felvételt a netáni szisztematikus hibák kiküszöbölése céljából.



A meghatározást netán zavaró anyagok közül a kozmás olajok spektrofotometriai viselkedését vizsgáltuk meg közelebbről. E célból tiszta alkohollal 1%-os kozmásolajoldatot készítettünk s felvettük ennek az oldatnak abszorpciós görbéjét is. (Lásd az ábrában a B görbét.) Mint látható, annál a hullámhossznál, hol a benzol középső abszorpciós maximuma van, az 1% kozmásolajat tartalmazó oldat extinkciókoefficiense 1,8, vagyis sokkal kisebb, mint a benzolé. Ez gyakorlatilag annyit jelent, hogy pl. 1% benzoltartalom és 1% kozmásolajtartalom esetén utóbbi jelenléte oly értelemben zavarja a benzoltartalom meghatározását, hogy a benzoltartalmat 5,5%-al magasabbnak találjuk (másszóval 1,0% benzoltartalom helyett 1,055%-ot mutatunk ki), ha a kozmásolajtartalmat nem vesszük figyelembe. Ha a benzoltartalomhoz viszonyított kozmásolajtartalom kisebb, úgy természetesen az elkövetett hiba is kisebb. Megjegyzendő, hogy úgy a kozmásolaj, mint netáni egyéb zavaró szennyezések hatása az abszorpciós spektrumban jelentkezik, amennyiben a benzol abszorpciógörbéjét eltolja. Az észlelt eltolódás egyrészt figyelmeztet a zavaró hatás jelenlétére, másrészt módot nyújt annak kiküszöbölésére. A kiküszöbölés módja az adott esetnek megfelelően igen különböző lehet és így ennek részletezésével e helyen nem is foglalkozunk.

A módszer gyakorlati alkalmazhatóságának (pl. gyári üzemekben) legnagyobb akadálya a spektrálfotometriai berendezés rendkívül költséges volta. Ha azonban ilyen berendezés rendelkezésre áll, a módszer alkalmazása kényelmesnek mondható. Feltéve, hogy a benzoltartalom nagyságrendje felől eleve tájékozva vagyunk, egy fényképező lemez elegendő a meghatározáshoz. (Ellenkező esetben két lemezre van szükség.) Egy lemez feldolgozása pedig, vagyis egy meghatározás — kellő gyakorlottságot feltételezve és a lemez száradási idejét nem számítva — egy óra alatt elvégezhető.

*Szaneck Hugó* gyárigazgató úrnak, illetőleg a *Leipziger*-féle szeszgyárnak köszönetet mondunk, hogy a vizsgálatokhoz szükséges anyagokat rendelkezésünkre bocsátotta.

### Quantitative Bestimmung des Benzols in alkoholischen Lösungen.

Die bisher bekannten Methoden sind nicht genügend empfindlich um kleine Mengen Benzol bestimmen zu können. Die neue, sehr empfindliche Methode beruht auf der grossen und sehr charakteristischen Absorption des Benzols im ultraviolettem Teile des Spektrums. Mit einem Hilgerschen Quarzspektrografen wurden die Extinctionscoefficienten alkoholischer Benzollösungen in verschiedenen Schichtdicken bestimmt und es zeigte sich, dass das Beer-Labertsche Gesetz giltig ist.

Die Bestimmungen können mit einer Pünktlichkeit von 0,01 g pro Liter durchgeführt werden. Die Methode ist einfach und schnell nur verhindert der hohe Preis der Spektrografen die allgemeine Anwendbarkeit.

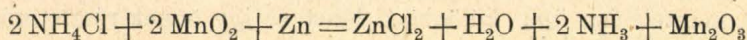


## Közlemények a kir. József-műegyetem elektrochemiai laboratóriumából.

### II. Leclanché-típusú szárazelemek sarokfeszültségének és kapacitásának javítása.<sup>1</sup>

A *Leclanché*-elem, mint zseblámpa-, telefon- és táviróelem, már régóta nagyon elterjedt. A világháború alatt (amikor is több, mint 50 millió darabot állítottak elő belőle) és újabban, mint rádióanódtelep ismét fontos szerephez jutott. Csak az Egyesült Államok termelését évi 100 millió darabra becsülik.<sup>2</sup> Ez a rendkívüli elterjedettség magyarázza meg a javítására irányuló törekvések és szabadalmak nagy számát. Az alábbi vizsgálatok célja is egyes javítóanyagok reakciósebesség (feszültség), illetőleg kapacitás növelő hatásának megállapítása volt.

*Arndt*<sup>3</sup> szerint az elemben lefolyó áramtermelő reakció (ugyanaz, amelyet annakidején *Leclanché* vett fel):



Ennek végterméke mangánsesquioxid. Tehát a mangándioxid kihasználás maximálisan 50 %. Ezt erősen ronthatja a zinkhengerbe helyezett szénrúd köré sajtolt grafit és a barnakőpor-keverékből álló depolarizátor kis vezetőképessége és rossz kontaktusa. Legjobb teljesítményt 150 atm. nyomás alatt sajtolt, még kellően porózus massa ad. Az elektrolit telített, (maximális vezetőképességű) ammóniumchlorid oldat. Utóbbit a vezetőképességet alig csökkentő burgonyakeményítő-csirizzel teszik sűrűnfolyóvá. Az elem alkatrészei közül oxidáló hatása folytán, főként a barnakő fontos. Érthető, hogy ezt a hatást fokozni törekedtek. Így megpróbáltak pl. mercurchloridot,<sup>4</sup> mercurioxidot,<sup>5</sup> ezenkívül vanádiumpentoxidot,<sup>6</sup> kuprioxidot,<sup>7</sup> stb. a depolarizátorhoz adni. Főként az ú. n. pósta-elemeknél alkalmaztak számos javítóanyagot.<sup>8</sup>

A javítás iránya sokféle és a felhasznált anyagok száma igen nagy. Így *a) a depolarizátor* javításához a már felsorolt anyagokon kívül használtak: ferrichloridot, szalmiák-calcidumot (chlórmész és ammóniumchlorid keveréke; *l. Zacharias*, *Galvanische-Elemente* 68. o.), a vanádiumpentoxid mellett vanadilsókat (ezek azonban drágák), a zinknél kevésbé pozitív elemek oxidjait (pl. Bi, Cu, Ag, Hg), savanyú manganiteket (híg sósavval savanyított Weldon iszapot), sőt a háború alatt levegő depolarizációval működő elemeket is szerkesztettek.

<sup>1</sup> A kísérleteket Beyer Ottó szigorló vegyész-mérnök végezte. Közli dr. Brummer Ernő tanársegéd.

<sup>2</sup> *K. Arndt*, *Technise Electrochemie*, 579. o. (1929).

<sup>3</sup> Loc. cit. 277. o. és *Zeitschr. angew. Chemie* 39. (1926) 1426—*L. még Gruhl* *Zeitschr. f. Electrochemie* 31. (1925.) 240 stb.

<sup>4</sup> D. R. P. 319222.

<sup>5</sup> D. R. P. 265590.

<sup>6</sup> D. R. P. 101324.

<sup>7</sup> D. R. P. 284144.

<sup>8</sup> A szabadalmak igen részletes összefoglalását találjuk a *Jahrbuch der Elektrotechnik* köteteiben.



A depolarizáló masszához kevert *grafitot* megkísérelték helyettesíteni közönséges- és acetilénkorommal, majd a kalciumciánamid készítésekor melléktermékkül kapott finom eloszlású szénnel stb. *b) Az elektrolit*hez a zink oldódásának meggátolása céljából alumíniumsulfátot, illetve chloridot adtak; ammóniumchlorid helyett manganochloridot, vagy ezek elegyeit, zinkchloridot, konyhasó + borax + hexamethylentramin-oldatok elegyeit stb. alkalmaztak. A *sűrítés* céljaira geletint, kalcium-magnézium silikátokat, infusoriaföld-gips keveréket adagoltak. *c) A szén elektródokat* mangántartalmú szénpálcával cserélték ki (*Le Carbon* elem). *d) Megváltoztatták* az elemek alakját: az újabb konstrukciók között találunk pl. ovális alakúakat; egyrészük szétszedhető. Megkísérelték még a kimerült telepek felfrissítését is, illetve azokat — az akkumulátorokhoz hasonlóan — töltéssel regenerálni. Végül tökéletesítették az elemek gyártásához használt gépi berendezéseket.

Alábbi vizsgálataink kizárólag az ú. n. száraz-elemekre vonatkoznak. Ezeknek legismertebb képviselői a zseblámpa-telepek. Utóbbiaknál megkíséreltük a káliumpermanganátot ammóniumchloridos közegben alkalmazni.<sup>9</sup> Ezenkívül megvizsgáltuk még a chrómtrioxidnak<sup>10</sup> és chróm csoport másik két tagjának, a molibdén és a wolfram oxidjainak hatását is. Utóbbi két esetben, tekintve, hogy úgy a káliumpermanganátnál, mint a chrómtrioxidnál jelentékenyen kisebb hatású oxidáló anyagokról van szó, csak közvetett, tehát katalitikus jellegű javulást vártunk.

Összehasonlítás céljából olyan elemeket is készítettünk, amelyek gondosan előállított, illetőleg megvizsgált szennyezésmentes anyagokból állottak. A felsorolt javító anyagok felhasználásával nyert telepeink egyébként ugyancsak tiszta anyagokból készültek. Szénpálcáink a *Rütgers-Werke* hamumentes termékei voltak. Zinkhengereinket *Pfannhauser* előírása<sup>11</sup> nyomán készült elektrolitból *Elmore* eljárásával leválasztott, varrat nélküli zinkcsövek feldarabolása és ugyancsak elektrolit-zinkből kiszabott fenéklemezek beforrasztása útján állítottuk elő. Méreteik a zseblámpa-telepek hengereiével egyeztek: felületük körülbelül 33 cm<sup>2</sup> volt. A depolarizáló-massza minden esetben 5 g mangán, dioxid és ugyanennyi grafit keveréke volt; ez valamivel kevesebb mint a kereskedésbeli elemekben. A mangándioxidot manganohidroxidból hidrogenperoxid segítségével magunk állítottuk elő, bár összehasonlító kísérletek céljaira többféle természetes barnakövet is felhasználtunk. A grafit a legtisztább *Acheson*-grafit volt. A javítóanyagokat porítva kevertük a depolarizáló masszához: mennyiségük mindenkor 0.2 g. Az elektrolit tiszta, *Merck*-féle ammóniumchlorid tömény oldata volt.

A depolarizáló-masszát kézisajtó segítségével préseltük a szénpálca köré és tüllszövettel vettük körül. Gondosan ügyeltünk a sajtolás egyenlő körülményeire és különösen arra, hogy a nyomás minden

<sup>9</sup> Káliumpermanganátot a chrómsavas-elemhez hasonló elrendezésben már régen használtak. (*A. Warrington*, 1918.) *F. Böcker* és *A. Eichhof* (D. R. P. 343346) a porát grafittal keverve, alkalikus elemekben alkalmazták.

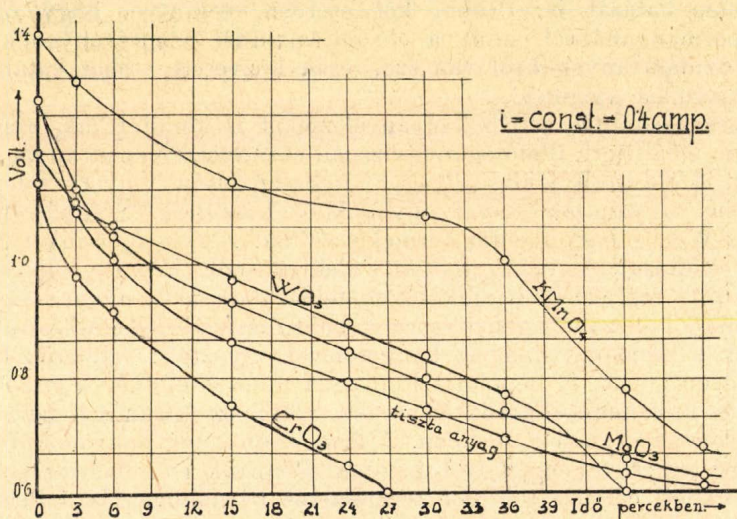
<sup>10</sup> *K. Drucker* (1921.) már használt chrómtrioxidot, de ugyancsak alkalikus (diafragmás) elemekben.

<sup>11</sup> *W. Pfannhauser*, *Galvanotechnik*, 538. o. (1912.)



esetben ugyanaz legyen. A gyakorlatban használt nyomást természetesen nem értük el és a felhasznált depolarizáló keverék mennyisége is kisebb volt. Mindezek következtében összehasonlításra alkalmas telepeket kaptunk, de a tiszta anyagokból előállított elemeink (watt-percekben mért) kapacitása a kereskedésbeli elemekének csak 80–85%-ot tette ki. Összehasonlítás céljából meghatároztuk néhány, három-három elemből álló zseblámpa-telep adatait. Ezek egy-egy elemere átszámítva a következők:

Elem neve	E. M. E.	Kapacitás wattpercekben
Star	1·50	30·1
Gold	1·51	31·6
S. J. G. Special	1·58	34·0



A vizsgálatok alkalmával megmértük a javított, illetőleg tiszta anyagból álló elemek E. M. E.-t majd állandó ( $i = 0.4 \text{ amp.}$ , illetőleg  $i = 0.1 \text{ amp.} = \text{const.}$ ) áramerősséggel terhelve őket, a sarokfeszültséget és ennek időbeli változását. A kisütés áramerősségét azért választottuk ilyen magasnak ( $0.4 \text{ amp.}$ ), hogy a reakció-sebességek, tehát a javítóhatások közötti eltérések feltűnőbben mutakozzanak.

Amint az I. táblázat adataiból kitűnik, legkisebb a tiszta anyagból előállított elem E. M. E.-je, a chrómtrioxidot tartalmazó pedig a legnagyobb. Terhelés alatt azonban a káliumpermanganáttal javított elem bizonyul a legjobbnak. A chrómtrioxidos telep már  $0.1 \text{ amp.}$ -es kisütő-áramerősség mellett is alig valamivel jobb, mint a tiszta anya-



gokból előállított. (L. a II. és III. táblázatot.) 0·4 amperes terhelés mellett pedig még ennél is kedvezőtlenebbül működik; sarokfeszültsége 30' alatt 0·7 voltal (61 %) esik. Az összes elemek között legkisebb a káliumpermanganáttal javított telep sarokfeszültség csökkenése: mindössze 0·3 volt (23 %). Az adatok alapján úgy a molibdén, mint a wolframoxid is kedvező hatását. A mellékelt grafikon a megvizsgált elemek sarokfeszültség változását szemlélteti.

## I.

	Javító- anyagok	E. M. E.	i = 0·4 = const. terhelés mellett mért		Feszültség és a sarok- feszültség 0/o-ban
			a) sarokfeszültség	b) és ennek csökkenése 30' alatt	
1.	tiszta anyagok	1·53	1·30	0·56	43
2.	KMnO <sub>4</sub>	1·75	1·42	0·33	23
3.	CrO <sub>3</sub>	1·85	1·16	0·71	61
4.	MoO <sub>3</sub>	1·73	1·30	0·50	38
5.	WO <sub>3</sub>	1·70	1·20	0·35	27

## II.

	Javító- anyag	i = 0·1 amp. = const. terhelés mellett mért		A kapacitás 0/o-os javulása
		a) sarokfeszültség	b) kapacitás wattpercekben	
1.	tiszta anyagok	1·42	24·9	—
2.	KMnO <sub>4</sub>	1·70	34·2	+37
3.	CrO <sub>3</sub>	1·45	20·5	—21
4.	MoO <sub>3</sub>	1·50	27·0	+8
5.	WO <sub>3</sub>	1·50	28·5	+14

## III.

E. M. E.	CrO <sub>3</sub>	KMnO <sub>4</sub>	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	tiszta anyagok
Sarokfeszültség i = 0·1 amp.	KMnO <sub>4</sub>	WO <sub>3</sub>	u. a.	CrO <sub>3</sub>	u. a.
Sarokfeszültség i = 0·4 amp.	u. a.	tiszta anyagok	u. a.	WO <sub>3</sub>	CrO <sub>3</sub>
A sarokfeszültség csökkenése i = 0·4 amp. = const. mellett 30' alatt	u. a.	WO <sub>3</sub>	u. a.	tiszta anyagok	u. a.
A kapacitás wattpercekben	u. a.	MoO <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	u. n.	u. a.



Az elemek megítélése szempontjából fontos azok kapacitásának ismerete is. Ennek megállapítása céljából telepeinket a gyakorlati alkalmazásnak megfelelő  $i = \text{const} = 0.1$  ámp. áramerősséggel kisütve, jegyeztük az időt és mértük a feszültséget. Adatainkat a II. táblázat foglalja össze. A kapacitást legnagyobb mértékben ugyancsak a káliumpermanganát növeli meg. A chrómtioxid hozzáadás ellenben csökkenti azt, olyannyira, hogy a véle „javított” rosszabb, mint a tiszta anyagokból álló.

A III. táblázat a javítóanyagokat javító hatásuk sorrendjében tünteti föl.

A káliumpermanganát hatása különösen silányabb minőségű barnakővel szemben feltűnő. Valószínűleg a káliumpermanganát hatására vezethető vissza az a gyakorlati fogás, amelyet a gyáarak alkalmaznak:<sup>12</sup> Ugyanis a természetes barnakövet nem tisztán, hanem mesterséges termékkel keverve használják. Ilyen módon nagyobb elektromotoros erejű és nagyobb kapacitású elemeket kapnak. A mesterséges barnakő rendszeren káliumpermanganátos oxidációs eljárás mellékterméke és így ez, — legalább is nyomokban — mindig van benne.

#### Versuche zur Erhöhung der Kapazität an Trockenelementer der Type Leclanche.

Erst wurden aus chemischreinen Substanzen den Taschelementen ähnliche Elemente hergestellt, dann solche, welchen in kleiner Menge Kaliumpermanganat Chromtrioxid, Wolframtrioxid resp. Molybdäntrioxid beigelegt wurde.

Es zeigte sich bei den Elementen mit Zugabe eine erhöhte Klemmspannung, welche aber bei Entladung, in den meisten Fällen schnell abnahm. Allein mit Kaliumpermanganat blieb die Klemmspannung erhöht und auch die Kapazität war um ein Beträchtliches grösser als bei Elementen ohne Zugabe.

<sup>12</sup> K. Arndt, Loc. cit. 581. o.

### Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminosavakon és azok aldehidekkel képzett vegyületein.\*

Hanák Mária-tól.

Hogy a nativ kazein híg lúggal készült oldatának abszorpciós görbáját értelmezhezzük, a kazein hidrolízis termékeinek %-os összetételére kell a figyelmet fordítanunk és pedig elsősorban a %-os tirozin-, triptofán- és fenil-alanin-tartalomra, miután — mint láttuk — az aminosavak közül csakis ezek okoznak nagy mérvű és szelektív abszorpciót. Ezekéhez képest az alifás aminosavak abszorpciója elenyészően és elhanyagolhatóan csekély. A régebbi vizsgálatok a kazeinben levő tirozin-, triptofán- és fenil-alanin-tartalmat kisebbnek tüntették fel mint az újabb kutatások. Osborne és Guest<sup>1</sup> a kazein hidro-

\* Lásd e folyóirat 5., 6. 8. és 9. számát is.

<sup>1</sup> Ez és az alábbi adatok a Biochemisches Handlexikon IV. kötet 702. és 681., a IX. kötet 148. és 135. és a XI. kötet 183. és 166. oldalán található közleményekből vették.



18. Táblázat. (A 8. ábrához tartozó számadatok.)

$\epsilon$	1 a.			1 b.			2 a.			2 b.			3 a.			3 b.		
	1 a. sz. old.: Kazeinre 0'1%-os, NaOH-ra 0'01 n. d = 1 cm.			1 b. sz. old.: Kazeinre 0'05%-os, NaOH-ra 0'01 n. CH <sub>2</sub> O-re 18'2%-os, d = 2 és 1 cm.			2 a. sz. old.: Kazeinre 0'1%-os, NaOH-ra 0'1 n. 24 órás hidrolízis után, d = 1 cm.			2 b. sz. old.: Kazeinre 0'1%-os, NaOH-ra 0'1 n. CH <sub>2</sub> O-re 10%-os, 24 órás hidrolízis után, d = 1 cm.			3 a. sz. old.: Kazeinre 0'1%-os, HCl-ra 0'1 n. 24 órás hidrolízis után, d = 1 cm.			3 b. sz. old.: Kazeinre 0'1%-os, HCl-ra 0'1 n. CH <sub>2</sub> O-re 10%-os, 24 órás hidrolízis után, d = 1 cm.		
0'143	314'0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	349'0	—	—	—	—	—
0'214	311'0	—	—	297'0	—	—	352'0	—	—	—	—	—	—	—	—	400'0	—	—
0'298	310'0	—	—	295'0	—	—	330'0	—	—	—	—	—	306'0	—	—	—	—	—
0'396	307'5	—	—	291'0	260'0	244'2	316'0	—	—	350'5	—	—	—	—	—	350'0	—	—
0'495	304'5	—	—	289'0	265'0	242'0	312'0	—	—	—	—	—	297'0	—	—	—	—	—
0'593	302'5	—	—	286'5	268'0	241'5	310'5	—	—	—	—	—	294'5	—	—	318'0	—	—
0'690	301'0	—	—	284'5	272'0	240'8	309'0	—	—	—	—	—	292'5	—	—	—	—	—
0'788	299'5	277'2	267'2	—	—	240'2	307'0	—	—	314'0	—	—	291'5	—	—	303'5	—	—
0'884	297'5	280'6	264'8	—	—	—	305'5	—	—	—	—	—	289'0	249'0	—	299'0	—	—
0'980	293'0	288'1	263'3	—	—	239'5	304'5	—	—	—	—	—	286'5	255'0	244'2	297'0	—	—
1'075	—	—	262'2	—	—	—	303'0	—	—	—	—	—	285'2	259'0	242'0	294'5	—	—
1'165	—	—	260'8	—	—	239'0	301'8	—	—	306'0	—	—	284'5	261'0	241'2	292'3	—	—
1'255	—	—	260'3	—	—	—	299'5	—	—	—	—	—	283'2	265'4	240'0	291'0	—	—
1'350	—	—	259'7	—	—	238'0	297'5	277'0	267'0	—	—	—	282'0	269'0	239'0	289'0	—	—
1'445	—	—	—	—	—	—	295'0	280'0	264'0	—	—	—	279'0	273'0	238'5	287'5	—	—
1'576	—	—	—	—	—	237'0	292'5	252'5	263'0	298'5	—	—	—	—	247'7	285'5	—	—
1'770	—	—	—	—	—	236'2	—	—	261'0	293'5	—	—	—	—	236'2	284'0	—	—
1'880	—	—	248'6	—	—	—	—	—	—	292'0	280'5	266'5	—	—	—	—	—	—
1'965	—	—	—	—	—	236'0	—	—	259'2	—	—	264'0	—	—	235'8	282'0	265'0	247'5
2'150	—	—	—	—	—	235'7	—	—	258'0	—	—	261'0	—	—	235'0	276'0	—	245'0
2'330	—	—	—	—	—	235'0	—	—	256'8	—	—	258'7	—	—	—	—	—	242'0
2'510	—	—	—	—	—	235'0	—	—	256'0	—	—	—	—	—	—	—	—	240'2
2'700	—	—	—	—	—	235'0	—	—	255'0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2'965	—	—	235'0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



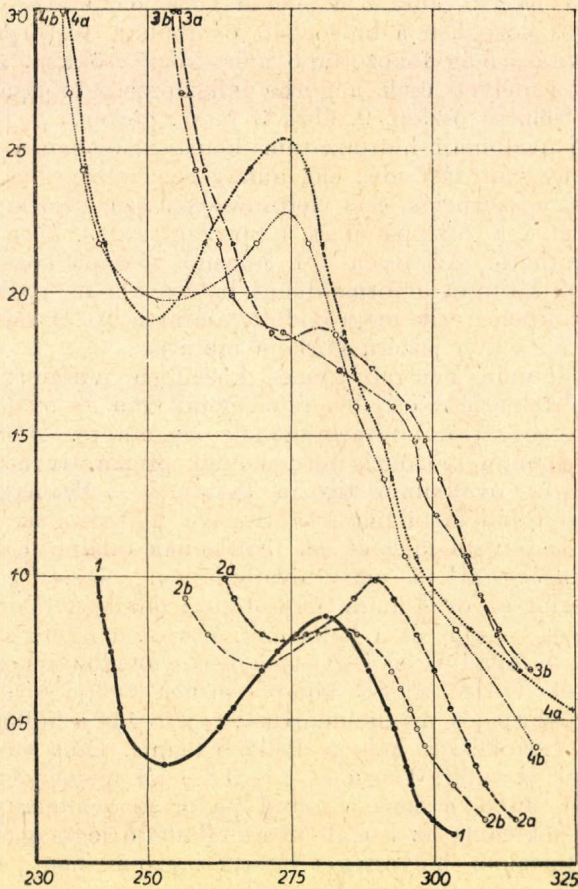
lízis termékeiben 3·9% tirozint mutatott ki. *Emil Fischer* és később *Abderhalden* analízisei alapján a kazein tirozin tartalma 4·5%-nak adódott. Az említett szerzők vizsgálatai a kazein triptofán tartalmának meghatározására nem terjedtek ki. Ez utóbbival *E. Herzfeld* foglalkozott s a kazein hidrolízis termékei között 0·51% triptofánt mutatott ki. Később ugyancsak hasonló módszerrel 0·65%-nak találták a triptofánt. *Hopkins* és *Cole* az *Adamkiewitz* által kidolgozott módszerrel határozta meg a kazein triptofán tartalmát és azt 1·5%-nak találta. Legújabban pedig *Fürth* és *Lieben*, a *Fürth* és *Nobel* által kidolgozott kolorimetrikus módszerrel 2% triptofánt mutatott ki a kazeinben. A kolorimetrikus módszerrel kapott eredményt elvileg valószínűbbnek kell tartanunk, mivel ennél a meghatározás közvetlenül a fehérjéből és nem a hidrolízis-termékekből történik s ez által az aminosavak mennyiségében a hidrolízis folytán beálló veszteség nem következik be. A fenil-alanin, amint vizsgálataim mutatják, kisebb hullámhossznál mutat szelektív abszorpciót mint a kazein s így a kazein abszorpciós maximumára a fenil-alanin lényegesebb befolyást nem gyakorol. Ha a kazein abszorpcióját tisztán csak a tirozin és triptofán abszorbeáló képességének tulajdonítjuk, akkor az ezen aminosavak abszorpciós görbéje alapján végzett számításom szerint a kazein abszorpciós maximumának lúgos közegben  $\lambda = 287\cdot5$  m  $\mu$  hullámhossznál és  $\epsilon = 1\cdot09$  extinkciónál kellene jelentkeznie, feltéve, hogy az említett adatok közül a legmagasabb tirozin- és triptofán-tartalmat tételezem fel helyesnek. A fenti kísérleti adatok ( $\lambda = 290\cdot0$  m  $\mu$  és  $\epsilon = 1\cdot0$ ) és ezen számított értékek összehasonlításából kitűnik, hogy a kazein 0·01 normál lúgos közegben észlelt abszorpciós maximuma a tirozinak megfelelő hullámhosszhoz közelebb esik mint a triptofánéhoz, azaz a tirozin abszorpciója fokozottabb mértékben jut kifejezésre a kazein spektrumában, mint a triptofané. A maximum helyén pedig az extinkció-koefficiens számított értéke 9%-al nagyobbak adódik a ténylegesen észleltnél. Ez a különbség — ismerve az aminosavtartalom meghatározásának nehézségeit — nem tekintendő jelentékenynek.

Formaldehid hatására a kazein abszorpciós görbájén végbemenő változás, a tirozin esetében hasonló körülmények közt jelentkezett eltolódással megegyező irányú és az effektus nagysága is megfelel a kazeinben lévő 4·5%-os tirozin mennyiségének. A lúgos hidrolízis hatására a kazein abszorpciós görbéje, a hullámhossz megváltozása nélkül, magasabb extinkciójú helyre tolódik el. Ennek okát az eddig végzett kísérletek nem magyarázzák meg. Szintúgy nem találunk az aminosavakon végzett kísérleteinkben magyarázatot arra, hogy a kazein-hidrolizátumnak formaldehid hatására miért emelkedik az abszorpciós görbéje (lúgos és savanyú közegben). A tiszta aminosavakon szerzett tapasztalatok szerint nem emelkedés, hanem sülyedés lett volna várható. A kazein-hidrolizátum megsavanyításakor az abszorpciós görbe irány és nagyság szerint a tirozinak megfelelő eltolódást mutatja.

XI. Az *ovalbumin* abszorpciós görbáját vizsgálva neutrális vizes közegben, az abszorpciós maximum  $\lambda = 280\cdot0$  m  $\mu$  hullámhossznál jelentkezett, ahol a 0·1%-ra vonatkoztatott extinkció-koefficiens



$\varepsilon = 0.87$ , amint a 19 A. táblázat 1 sz. oldata és a 9. ábra 1 számú görbéje mutatja. Az ovalbumin általam észlelt abszorpciós görbéje lényegesen eltér a *Marchlewski* és *Wierzuchowska* adatai által megadott görbétől. A maximum helyén az említett szerzők 18%-al kisebb extinkció-koefficienszt észleltek és a maximum és minimum egymástól való távolságát is 18%-al kisebbnek találták mint én. A formaldehid neutrális oldatban az ovalbumin ultraibolya abszorp-



9. ábra.

cióját a legkisebb mértékben sem változtatta meg, ami meglepő jelenség az ovalbumin nagy triptofán tartalma mellett. (Az idevonatkozó adatokat nem tüntetem fel.) A 0.1 normál nátriumhidroxidos közegben a nativ állapotú ovalbumin abszorpciós görbéje a tirozinéhez kvalitatíve hasonló értelemben tolódik el (19 A. táblázat 2 a. sz. oldat és a 9. ábra 2 a. sz. görbe). Lúgos közegben a formaldehid hatására szintén a tirozinével megegyező irányú változást tapasztaltam az ovalbumin abszorpciós görbéjén. (Lásd a 19 A. táblázat 2 b. számú



oldatát és a hozzátartozó 9. ábra 2 b jelzésű görbáját.) Ezután az ovalbumint lúgos hidrolízisnek vetettem alá. A hidrolízis 0.72%-os ovalbumin normál nátriumhidroxidos oldatának 24 órán át visszafolyós hűtővel ellátott lombikban vízfürdőben való hevítésével történt. Az így nyert hidrolizátum 5 és 10-szeres hígításban került vizsgálat alá. Az így módon hidrolizált ovalbumin-oldat abszorpciója, a hidrolízis időtartamától és a lúg-koncentrációtól függőleg megnövekszik és a szelektivitás mindinkább elmosódik, amint azt a 19 B. táblázat 3 a. oszlopa és a 9. ábra 3 a jelzésű görbéje mutatja. Formaldehid hatására lúgos közegben a hidrolizált ovalbumin abszorpciós görbéjének szelektivitása még fokozottabb mértékben csökken, majd teljesen el is tűnik s helyét csak a görbe inflexiószerű hajlása jelzi (19 B. táblázat 3 b jelzésű oszlop, 9. ábra 3 b. sz. görbe).

A fenti ovalbumin-hidrolizátum konstitúciójában a megsavanyítás jelentékeny változást idéz elő, amely az abszorpciós spektrumban a határozott abszorpciós csik feltűnésében jelentkezik, amint az a 19 B. táblázat 4 a. oszlopából és a hozzátartozó 9. ábra 4 a. számú görbéjéből látható. Az ilyen 0.1 normál sósavas közegben a fenti 24 órás hidrolizátumra a formaldehid hatása abban nyilvánult meg, hogy az abszorpciós csik megrövidült, amint a 19 B. táblázat 4 b. sz. oldata és 9. ábra 4 b jelzésű görbéje mutatja.

Az ovalbumin neutrális vizes közegben mutatott abszorpciós görbéjének értelmezése céljából szükségünk van az ovalbumin százalékos tirozin- és triptofán-tartalmának ismeretére. *Abderhalden* és *Pregl* az ovalbumin hidrolízis termékeinek preparatív úton való megvizsgálásával az ovalbumin tirozin tartalmát 1.1%-nak találta. Az ovalbumin triptofán tartalmát kvantitativ a hidrolízis termékekből *E. Herzfeld* határozta meg és azt 0.52%-nak találta. Ezzel szemben *Fürth* és *Liebennek*<sup>1</sup> a nativ ovalbuminen végzett kolorimetrikus kísérletei szerint az ovalbumin triptofán-tartalma 2.6%-nak adódott. Ha az 1.1%-os tirozin- és a kolorimetrikus úton nyert 2.6%-os triptofán-tartalmat fogadjuk el helyesnek és az ovalbumin abszorpcióját kizárólag csak ennek a két komponensnek tulajdonítjuk, akkor az ovalbumin abszorpciós maximumának  $\lambda = 278.0 \text{ m}\mu$  hullámhosszúságú és  $\epsilon = 0.84$  extinkciójú helyen kellene lennie. Ezen számított és az észlelt értékek ( $\lambda = 281.0 \text{ m}\mu$  és  $\epsilon = 0.87$ ) jól megegyezőnek mondhatók. Tehát mind a kazein mind pedig az ovalbumin ultraibolya abszorpciós spektruma az irodalomban található legmagasabb tirozin- és triptofán-tartalom helyességét látszik igazolni, nem pedig a régiebb vizsgálatoknál nyert alacsonyabb értékekét.

<sup>1</sup> A triptofán kolorimetrikus meghatározással nyert értékeit l. Otto Kestner: *Chemie der Eiweisskörper*. (1925) 195. és 304. old.

(Folytatjuk.)



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHITZ PÁL: *A minőségi chemiai analisis módszerei II.* kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen üvegtechnikai munka  
elkészítése.

Ilosvay-, Winkler-féle készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**Hőmérők  
Barométerek**

Jénai üveg-, berlini és meisseni  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. állandó raktáron.

Speciális készülékeket gyártó  
külföldi cégekkel  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**Platinatárgyak cserélése  
Kvarc-edények**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.



## ***Magyar gyártmány!***

Szabadalmazott

# REAKCIOMETER

dr. Kühn szerint

a **talajok** vagy más zavaros oldatok reakciószámanak (pH) gyors, helyszíni meghatározására.

**A módosított új készülék csak két indikátorral, „Komplex I” és „Komplex II”-vel van felszerelve és két szabadalmazott színskálájával az összes pH értékek 4·00-től 12·00-ig azonnal megállapíthatók.**

A dr. Kühn-féle szab. Reakciometerrel kolorimeteresen határozhatjuk meg az összes eljárások között a pH értékeket **a leggyorsabban, legegyszerűbben és a legolcsóbban.**

*Egy meghatározás költsége  
körülbelül csak 3 fillér.*

**A teljesen felszerelt úti-készülék** vulkán-fiber kézitáskában, a szükséges összes vegyszerekkel és 50 darab szab. kolorcsővel **55 P.**

Rendkívüli egyszerűsége folytán még a teljesen laikus is azonnal pontos méréseket eszközölhet a készülékkel.

Részletes illusztrált prospektust kívánatra díjmentesen küld az egyedárusító:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**Budapest,**

**VI., Andrásy-út 28.**

**Telefon: Aut. 186—17.**



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. NOVEMBER

XXXVI. ÉVFOLYAM. 11. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



# TARTALOM.

	Oldal
<i>Földi Zoltán</i> : Az alifás kettőskötés új reakciója . . . . .	169
<i>Handk Mária</i> : Abszorpciós-spektrum vizsgálatok . . . . .	177
— Untersuchungen über die Absorptions-spektra der Aminosäuren und der Verbindungen Aminosäuren mit Aldehyden . . . . .	179
<i>Zechmeister László és Tuzson Pál</i> : A görögdinnye festéke . . . . .	180
Jelentés a szakosztály 244-ik üléséről . . . . .	184

## Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépettessék le a félív egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefelelenyomatokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül**.

**Minden kézirathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelelenyomatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chémia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környékbeli Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

## Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvastatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabást és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

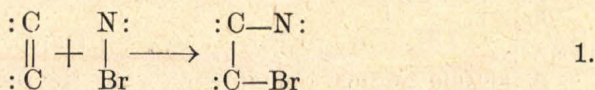
20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



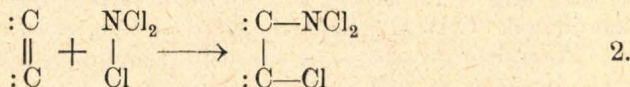
## Az alifás kettőskötés új reakciója.

Földi Zoltán-tól.

Aminoknak vagy savamidoknak a nitrogénben helyettesített halogén-származékai igen csekély szerepet játszanak a preparatív chemiában. Főleg halogén átvivőként nyerne alkalmazást, mely esetben maguk a halogéntartalmú aminok, mint olyanok nem lépnek reakcióba, hanem hidrolites vagy más bomlás folytán adják le halogén tartalmukat. A halogenyl-aminok elsőleges reakciói közé tartozik alifás kettőskötésekhez való kapcsolódásuk, mely a következő általános séma szerint folyik le:



A nitrosyl-halogenideknek telítetlen kötésekkel szemben tanúsított addíciója régen ismert példája a fenti vegyfolyamatnak. A szintén anorganikus klórnitrogén hasonló viselkedést tanúsít, amint azt Coleman<sup>1</sup> vizsgálatai mutatják:



A képlet szerint keletkező vicinális klór-diklóraminoszármazékok csak igen alárendelt mértékben képződnek, míg a főterméket vicinális diklórszármazékok: =CCl—CCl= szolgáltatják.

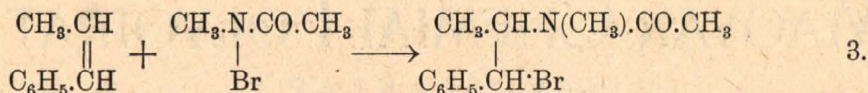
Szerves halogén aminok közül ezideig csak az N-brom-acetamid képezte alifás kettőskötésekkel szemben tanúsított viselkedés szempontjából vizsgálat tárgyát. Wohlnak<sup>2</sup> erre vonatkozó munkái azonban nem emlékeznek meg az 1 alatti vegyfolyamatnak megfelelő addícióról, hanem ezzel szemben egy rendkívül különös vegyfolyamatról számolnak be, amelyre a későbbiekben még visszatérek.

Vizsgálataimnál, amelyeket a legkülönbözőbb halogén-amin származékokkal végeztem, kitűnt, hogy az 1 alatti vegyfolyamat valóban bekövetkezik. Telítetlen vegyület gyanánt kísérleteimben főleg az  $\alpha$ -phenyl-propylen használtam. Így pl. phenyl-propylen és N-brom-acet-methylamid a következőképen reagálnak egymással:

<sup>1</sup> C. 1924, I. 1503, C. 1928, II. 551, 2647, 2648.

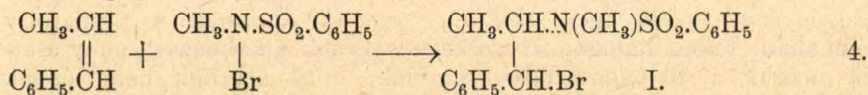
<sup>2</sup> B. 52, 51 (1919), B. 54, 476 (1921).



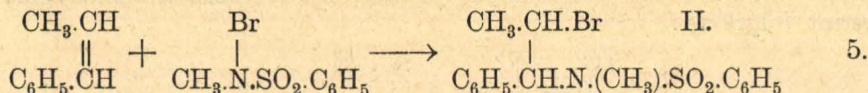


Az ily módon nyerhető 1-phenyl-1-brom-2-methylaminopropan származék azonban csak oly kis mennyiségben keletkezik, hogy a reakciókeverékből eredeti állapotában nem választható ki. Jelenléte azonban igen könnyen megállapítható oly módon, hogy híg sósavval való hidrolízis útján  $\psi$ -efedrinné alakul, amelynek kinyerése semmi nehézséget nem okoz.

A halogén-amin származékok között különleges helyet foglalnak el az aromás sulfonsav-amidok halogén-származékai, amelyek az 1. alatti reakcióra kiválóan alkalmasak. Így pl. az N-bróm-benzolsulfomethylamid phenyl-propylenel meglepő simán kapcsolódik a következő képlet szerint:



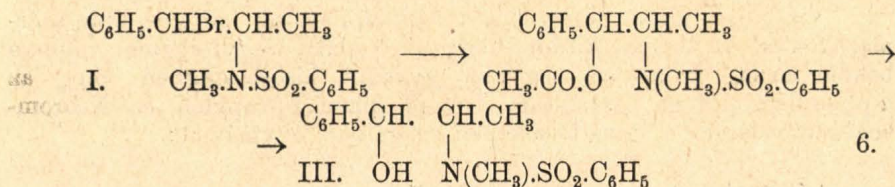
Asszimétrikus olefin-szénhidrogénnel, mint pl. a phenyl-propylen, elképzelhető azonban még egy másik addíció is:



A kétféle addíció lehetősége tehát két egymással szerkezetileg izomértermék keletkezésére nyújt alkalmat, melyeknek mindegyike két egymással optikailag izomér, racemikus alakban jelentkezhetik. Ily módon négy racemikus izomér képződésére van meg az alkalom. Az I. jelzésű vegyület az efedrin, illetőleg a  $\psi$  efedrin származékai közé tartozik, míg a II. jelzésű a *Fourneau*<sup>1</sup> által mesterségesen előállított alkaloidának,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NH}.\text{CH}_3).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$  származékát képezi.

Phenyl-propylen és benzolsulfo-brommethylamid egymásra hatásánál legalább is két izomér képződik. A következőkben ismertetett módon megállapítottam azt, hogy a két izomér mindegyike az I-gyel jelzett szerkezeti képlettel bír, vagyis mindkettő az efedrin,  $\psi$ -efedrin sorozathoz tartozik.

E feltevés igazolása céljából a 4 alatt feltüntetett vegyefolyamat termékeit efedrinné, vagy efedrinhez közelálló származékokká kívántam átalakítani. E célból a brómatomot nátriumacetáttal acetoxi-csoporttá alakítottam át. Az acetoxi-származékot, minthogy kristályosodásra nem mutatott hajlandóságot, oxi-származékká szappanosítottam el:

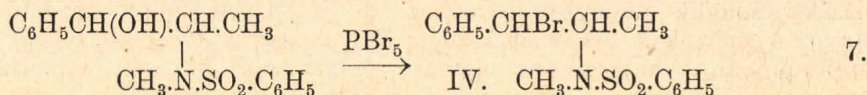


<sup>1</sup> C. 1924. I. 1363, C. 1924. II. 635.



A III-mal jelölt oxi-származék teljes azonosságot mutatott a racemikus efedrinből előállított N-benzolsulfo-efedrinnel, bizonyítékaul az I alatt feltüntetett szerkezet helyességének.

További bizonyíték szerzése céljából a racemikus efedrinből nyert benzolsulfo-származékot foszforpentabromiddal brómoztam:



Az efedrinből ily módon nyert IV. jelzésű benzolsulfo-bróm-származék hasonlóképen azonosnak mutatkozott a phenyl-propylenből a 4 szerinti vegyfolyamat útján képződött I. jelzésű termékkel.

Ezekután semmi kétség sem férvén a feltételezett szerkezet helyességéhez, hátra maradt még a 4 alatti reakciónál nyert két izomér konfigurációjának a megállapítása, vagyis annak eldöntése, hogy a két izomér közül melyik tartozik az efedrin és melyik a  $\psi$ -efedrin származékok közé. Minthogy a 6 és 7 számú folyamatoknál Walden-féle átfordulásra meg van a lehetőség, szükségesnek mutatkozott az ismertett vegyfolyamatokat most már nem racem, hanem optikailag aktív vegyületekkel is elvégezni. Minthogy a szóban forgó efedrin és  $\psi$ -efedrin származékok ezideig sem racem, sem optikailag aktív alakjaikban ismeresek nem voltak, kénytelen voltam ezeket az összehasonlítás céljára előállítani.

A benzolsulfo-csoportnak az efedrin és  $\psi$ -efedrin nitrogénjéhez való kapcsolásával Walden-féle átfordulás nem következik be; a forgatás irányában változás nem történik. Ha már most az N-benzolsulfo-efedrint vagy az N-benzosulfo  $\psi$ -efedrint foszforpentabromiddal bróm-származékká alakítjuk át, úgy az efedrin esetében Walden-féle átrendeződés nem következik be, míg a  $\psi$ -efedrin-származéknál bekövetkezik. Eme Walden-féle átrendeződés következtében az N-benzolsulfo- $\psi$ -efedrinből is ugyanazt a brómszármazékot nyerjük, mint az N-benzolsulfo-efedrinből. Épen ezért az N-benzolsulfo-bróm- $\psi$ -efedrinhez ilyen úton nem juthatunk el. Ezen utóbbi vegyület előállítására megpróbálkoztam a reakciók sorrendjének felcserélésével:  $\psi$ -efedrint, mint szabad bázist vettem alá foszforpentabromid hatásának, abban a reményben, hogy ily módon konfiguráció változás nem következik be. E feltevésém megcáfolásaképpen azonban bróm-efedrin-brómhidrát-hoz jutottam, amely benzolsulfochloriddal ismét csak benzolsulfo-bróm-efedrint szolgáltatott. Végül a következő úton jutottam célhoz: racemikus efedrin-chlorhidrátot foszforpentabromiddal brómoztam. *Schmidt*<sup>1</sup> szerint hasonló kezeléssel az optikailag aktív efedrin-klórhidrátból — Walden-féle átfordulás nélkül — balraforgató bróm-efedrin-brómhidrát képződik, míg *Emde*<sup>2</sup> kísérletei szerint szintén hasonló munkamóddal — Walden-féle átrendeződés folytán — bróm- $\psi$ -efedrin-brómhidrát keletkezik. Az én esetemben olyan brómtermékhez jutottam, amely a bróm-efedrin-brómhidrát és a bróm- $\psi$ -efedrin-brómhidrát alig elválasztható keverékéből áll. Ha most e

<sup>1</sup> Arch. Pharmazie, 252, 115. (1914).

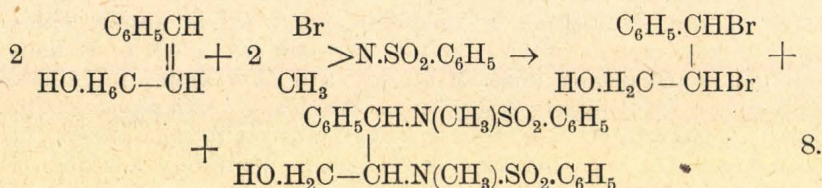
<sup>2</sup> Helv. chim. Acta 12, 393 (1929).



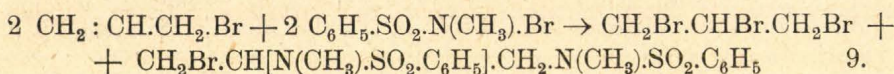
keveréket benzolsulfoniláljuk, úgy a keletkező két izomér közül a benzolsulfo-bróm-*p*-efedrin könnyen kiválasztható.

Miután a phenyl-propylen és benzolsulfo-brómmethylamid egymásra hatását részletesen kitanulmányoztam, kísérleteimet más irányban is kiterjesztettem. Benzolsulfo-klóramidnátrium hasonlóképpen hozzákapcsolódik phenyl-propylenhez, de itt a vegyfolyamat több irányú. A mérsékelt termeléssel képződő 1-phenyl-1-klór-2-(benzolsulf-amido)-propán várakozásom ellenére oldhatatlan híg és tömény nátronlúgban, holott — mint elsőrendű amin sulfoszármazéka — oldhatónak kellene lennie.

Fahéj-alkohol olyképen reagál benzolsulfo-bróm-methylamiddal, hogy az 1 képletben feltüntetett vázlatos vegyfolyamat háttérbe szorulása mellett a következő folyamat játszódik le:



Teljesen hasonló addíció észlelhető tisztán alifatikus olefin-származékok és benzolsulfo-bróm-methylamid között. Így pl. allylbromid a következő viselkedést tanúsítja:



A fenti képlet szerint képződő 1, 2, 3-tribrompropán 80%-át teszi ki az elméleti mennyiségnek, míg a reakció másik termékét, a vicinális diaminopropán származékot tiszta állapotban kinyerni nem sikerült.

Allylalkohol is nagyjában úgy viselkedik, mint az allylbromid, a folyamatok azonban itt kevésbé áttekinthetők.

Ha Wohl már előbb említett munkáinak eredményét összehasonlítjuk dolgozatommal s ha különösen az allylbromiddal végzett kísérleteket állítjuk egymással szembe, úgy arra a következtetésre kellene jutnunk, hogy a Wohl által használt bróm-acetamid és az általam alkalmazott brómbenzolsulfo-methylamid alapvető különbséget mutatnak olefinekkel, mint pl. allylbromiddal szemben tanúsított viselkedés szempontjából. Wohl szerint u. i. egy rendkívül különös brómszubsztitúció folytán 1, 2, 3-tribrómpropén képződik, szemben az én észleléssel, amikor is kétségtelenül 1, 2, 3-tribrómpropán képződik. Ha Wohl kísérleti adatait alapos vizsgálatnak vetjük alá, úgy — különösen szembeszökő módon az allylbromiddal, propylenel és trimethyl-aethylennel végzett kísérleteknél — a nyert brómtartalmú termékek összes fizikai tulajdonságai és analízis-eredményei is arra mutatnak, hogy a Wohl által telítetlen bróm-származékoknak vélt reakció termékek voltaképpen telített brómszármazékok.



## Kísérletek.

*N,N'-dibróm-N,N'-dimethyl-oxamid és  $\alpha$ -phenyl-propylen egymásra hatása.* 2 g dibróm-dimethyloxamidot és 2 g phenylpropylen vízfürdőn néhány percig melegítünk. Alkohollal való hígítás után a kivált dimethyloxamidot (o. p. 211°) leszűrjük és a beszárított szüredéket kb. 10%-os sósavval forraljuk. A sósavas oldatból lúgosítás után éterrel kb. 0.1 g  $\psi$ -efedrin nyerhető ki, mely 118°-on olvad.

*N-bróm-N-methyl-uretán és phenyl-propylen egymásra hatása.* 1.03 g methyl-uretánt leöntünk 0.5 cm<sup>3</sup> brómmal és erős hűtés közben 2 cm<sup>3</sup> hatszor normál nátronlúgot csepegtetünk hozzá. A képződött sárga olajat a vizes rétegtől elválasztjuk és 1.5 cm<sup>3</sup> phenylpropylen adunk hozzá. Néhány óráig vízfürdőn melegítjük. A reakciókeverékből az előző kísérletnél leírt módon nyerjük ki a  $\psi$ -efedrint, melynek mennyisége 0.03—0.04 g között ingadozik. Olvadáspontja 118°.

*N-bróm-benzolsulfo-methylamid.*

Ezen terméket a hosszadalmas *Chattaway*-féle eljárás helyett ajánlatos a következő úton előállítani: 16.4 g brómot 17 g benzolsulfomethylamidra öntünk és sózott jéggel való hűtés és erős keverés közben 30 cm<sup>3</sup> ötször normál nátronlúgot csöpögtetünk hozzá. Ezután mozsárban dörzsöljük, mire a brómtól színes csomók egyenletes, szalmasárga szemcsékké esnek széjjel. Leszívjuk, vízzel jól kimossuk és kénsav felett szobahőmérsékleten szárítjuk. A termék, mely 21.5 grammot nyom, 102°-on olvad, aktívklór tartalma 62.5%. Minden további tisztítás nélkül alkalmas a következőkben leírt vegyfolyamatokhoz.

*1-phenyl-1-bróm-2-(benzolsulfo-methylamino)-propán.*

25 cm<sup>3</sup>  $\alpha$ -phenyl-propylenhez részletekben 25 g N-bróm-benzolsulfo-methylamidot adagolunk, miközben a reakcióhőt vízhűtéssel elvezetjük. A hőmérsékletet 30—40° között tartjuk. Néhány percen belül az addíció befejeződik (jódkáliumos keményítő papírra a reakció eltűnik). A fölös phenylpropylen eltávolítása után visszamaradó olaj alkohol hozzáadására jól kifejtett, oktaéderhez hasonló kristályokban kristályosodik, melyek 92—96°-on olvadnak. Az anyalúgból betöményítésre további mennyiség válik ki, amelyhez azonban már több diasztereomér van keverve s amely ennek folytán alacsonyabban is olvad. Az összes termelés közel jár az elméleti érték 90%-ához. A 92—96°-on olvadó kristálygenerációt a kísérő diasztereomértől benzol-petroléter keverékből történő átkristályosítással szabadíthatjuk meg. Az így nyert tiszta termék 105—106°-on olvad.

A benzolsulfo-csoport lehasítása ezen vegyületből meglehetősen nehézségekkel jár. Enyhe kezelés mellett a sulfocsoport érintetlen marad, míg erősebb beavatkozásra lehasad ugyan, de egyúttal mélyebbre hatoló bomlás, szenesedés is bekövetkezik. Jégecetes brómhidrogén mutatkozott még legelőnyösebbnek, amely 12 órai csőben való melegítésre (100°-on) 1-phenyl-1-bróm-2-methylamino-propánt szolgáltat, meglehetősen szennyes brómhidrogénsó alakjában,



*1-Phenyl-1-acetoxi-2-(benzolsulfo-methylamino)-propán.*

10 grammot a fentebb leírt 105—106°-on olvadó brómtermékből 50 cm<sup>3</sup> jégecetben oldunk és 4 g vízmentes nátriumacetátot 10%-os forró jégecetes oldatban adunk hozzá. 5 órai forralás után csökkentett nyomás alatt szirup sűrűségűre pároljuk, majd vízzel való hígítás után kiéterezzük. A vizes réteg 2·15 g ionizált brómot tartalmaz, míg az elméleti érték 2·17 g volna. Az éteres réteg bepárlásával 9·2 g sűrű olaj marad vissza, amely kristályosodásra nem hajlandó. E termék azonos az O-acetil-N-benzolsulfo-efedrinrel.

*1-Phenyl-1-oxi-2-(benzolsulfo-methylamino)-propán.*

Fenti acetyl-termékből 5 grammot 30 cm<sup>3</sup> alkoholban oldunk és 3 cm<sup>3</sup> hétszer-normál nátronlúg hozzáadásával fél óráig forraljuk. Az alkohol lepárlása után visszamaradó olajat víz hozzáadása után benzolban oldjuk és a benzolos-oldatot betöményítjük. Hosszabb állás után romboéderhez hasonló, remekül kifejtett átlátszó kristályok képződnek. Éter-petroléter keverékből szintelen, homokszerű szemcsék alakjában teljesen tisztán nyerhető ki 2·2 g mennyiségben. Olvadáspontja 105°. Jól oldódik kloroformban, éterben, benzolban, kevésbé acetóban, alkoholban, nehezen petroléterben.

*Racem. N-benzolsulfo-efedrin.*

21·4 g racem. efedrin-szulfátból 17·6 g benzolsulfokloriddal *Schotten-Baumann*-féle módszer szerint 86%-os termeléssel benzolsulfo-efedrint nyerünk, amely kloroform-petroléter keverékből 105—106° olvadásponttal kristályosodik. E termék összes tulajdonságaiban teljesen azonosnak mutatkozott a fentebb ismertetett 1-phenyl-1-oxi-2-(benzolsulfo-methylamino)-propánnal.

*Racem. N-benzolsulfo-ψ-efedrin.*

10 g racem. ψ-efedrinből *Schotten-Baumann*-módszere szerint 16 g benzolsulfo-termék nyerhető, amely 74—76°-on olvad. Nagyon könnyen oldódik a legtöbb szerves oldószerben.

*l-N-benzolsulfo-efedrin.*

4 g l-efedrin-klórhidrátból ( $[\alpha]_D^{25} = -34·37^0$ ) *Schotten-Baumann*-módszerével 4·2 g benzolsulfo-származék nyerhető. Olvadáspontja 99°. Jól oldódik a legtöbb szerves oldószerben. Alkoholos oldatának lassú beszáradásával hosszú, lapos ikerkristályok képződnek, melyek jellegzetes ékszerű rajzolatot mutatnak. Specifikus forgató képessége híg abszolút alkoholos-oldatban:  $[\alpha]_D^{24} = -44·59^0$ .

*l-N-Benzolsulfo-ψ-efedrin.*

Kiindulási anyagként szintetikus ψ-efedrinből d-borkősavval előállított l-ψ-efedrin szolgált, melynek specifikus forgató képessége a következő volt:  $[\alpha]_D^{21·5} = -52·52$ . 2·85 g l-ψ-efedrinből az előző kísérleteknél ismertetett módon 4·3 g benzolsulfo-terméket kaptam, amely



70°-on olvad és a legtöbb szerves oldószerben könnyen oldható. Híg abszolút alkoholos oldatában a következő fajlagos forgató képességet mutatja:  $[\alpha]_D^{20.5} = -27.86^\circ$ .

*Racemikus N-benzolsulfo-bróm-efedrin.*

3.05 g N-benzolsulfo-efedrint 4.8 g foszforpentabromiddal kevergetünk, miközben elfolyósodás következik be. Időnként langyos vízbe mártjuk a lombikot. A képződött vörössárga olvadékhoz jeget adunk, mire sárgás rögök képződnek. 8 cm<sup>3</sup> alkoholból átkristályosítva jól kifejtett, üvegszerű szemcsés kristályok képződnek 3.4 grammnyi mennyiségben; 105–106°-on olvadnak.

Ezen termék a phenyl-propylenből benzolsulfo-bróm-methylamiddal előállított 1-phenyl-1-bróm-2-(benzolsulfo-methylamino)-propánnal teljesen azonosnak mutatkozott. Keverékük minden depresszió nélkül szintén 105–106°-on olvadt.

Ha a benzolsulfo- $\psi$ -efedrint vetjük az előbbivel teljesen hasonló módon foszforpentabromid behatása alá, akkor nemcsak benzolsulfo-bróm- $\psi$ -efedrin keletkezik, hanem *Walden*-féle átrendeződés folytán benzolsulfo-bróm-efedrin is, sőt ez utóbbi képezi a főterméket. Így pl. 3.05 g racem. benzolsulfo  $\psi$  efedrinből foszforpentabromiddal 2.1 g brómtermék nyerhető, amely újbóli átkristályosításra 105.5–106°-on olvad.

*Racem. N-benzolsulfo-bróm- $\psi$ -efedrin.*

3.1 g bróm- $\psi$  efedrin-brómhidrátból *Schotten-Baumann* eljárásának alkalmazásával kétszeri átkristályosítás után 1.5 g teljesen tiszta brómtermék állítható elő, amely 120°-on olvad. E termék szerves oldószerekben általában nehezebben oldódik, mint az epimér benzolsulfo-bróm-efedrin.

*d-N-benzolsulfo-bróm-efedrin.*

2.5 g l-benzolsulfo- $\psi$ -efedrinből 3.8 g foszforpentabromiddal oly módon, amint azt már fentebb leírtam, 3 g nyers bróm-termék nyerhető, amely methylalkoholból való egyszeri átkristályosításra optikailag tisztának bizonyult. Olvadáspontja 88°. Fajlagos forgató képessége abszolút alkohol híg oldatában:  $[\alpha]_D^{22.5} = -109.60^\circ$ . A legtöbb szerves oldószerben jól oldódik. Alkoholos oldatának lassú bepárolgásakor méhsejtszerűen összenőtt, hatszögletű, lapos kristályok keletkeznek.

*l.-N-benzolsulfo-bróm-efedrin.*

Teljesen hasonló módon nyerhető, mint a jobbra forgató származék. 2 g l-benzolsulfo-efedrinből 3 g foszforpentabromiddal 1.5 g optikailag tiszta termék állítható elő, amely 88°-on olvad, alkoholos oldatából bepárolgással szintén méhsejtszerűen összenőtt, lapos, üvegszerű, hatszögletű kristályok képződnek. Híg abszolút alkoholos oldatában a következő fajlagos forgató képességet mutatja:  $[\alpha]_D^{21.5} = -111.02^\circ$ .

A fentebb leírt antipódjával egyenlő mennyiségben, 3%-os alkoholos oldatában, összekeverve, lassanként a meglehetősen nehezen oldódó



racemát kristályosodik ki, amely  $106^{\circ}$ -on olvad és minden tulajdonságában teljesen azonos az előbbieken már leírt és többféle módon előállított l-phenyl-1-bróm-2-(benzolsulfo-methylamino)-propánnal.

*Racem. bróm- $\psi$ -efedrin-brómhidrát.*

10 g racem. efedrin-klórhidrátot és 24 g foszforpentabromidot vízfürdőn melegítünk addig, míg a gázfejlődés befejeződik és vöröses-sárga ömledék képződik. Ezután sós jéggel behűtve,  $25\text{ cm}^3$  erősen lehűtött abszolút alkoholt adunk hozzá, majd a bekövetkező kristályosodást  $30\text{ cm}^3$  száraz éterrel elősegítjük.  $11.5\text{ g}$  bróm-terméket nyerünk, amely abszolút alkoholból való átkristályosítás után  $155\text{--}157^{\circ}$ -on olvad. E termék nem egészen tiszta, mert Walden-féle átfordulás útján képződött epimérrel van szennyezve.

Tisztább terméket nyerünk a következő módon:  $3\text{ g}$  racem.  $\psi$ -efedrint  $40\text{ cm}^3$  jégecetes brómhidrogénnel csőbe zárva vízfürdőn melegítünk. A jégecet elhajtása után kristályos maradékot kapunk, amely alkoholból való átkristályosítás után  $158\text{--}159^{\circ}$ -on olvad.

*d-bróm-efedrin-brómhidrát.*

$9\text{ g}$  foszforpentabromidot leöntünk  $10\text{ cm}^3$  kloroformmal és sós jégben való hűtés közben  $3.3\text{ g}$  l- $\psi$ -efedrint adagolunk hozzá kloroformos-oldat alakjában. Rázás közben tiszta oldat képződik. Két órai állás után  $25\text{ cm}^3$  száraz étert rétegzünk föléje, mire csakhamar dús kristályképződés indul meg. Állás után leszívjuk, éterrel, majd acetonnal mossuk. A termék abszolút alkoholból való átkristályosítással  $174.5^{\circ}$ -on olvad.

*l-phenyl-1-klór-2-(benzolsulfo-amino)-propán.*

Kiindulási anyagul benzolsulfo-klóramin-nátrium szolgált, mely  $29\%$  aktiv klórt tartalmazott.  $42\text{ grammot}$  ezen klórtermékből belé adagolunk  $40\text{ g}$   $\alpha$ -phenyl-propylenbe, melyhez egyidejűleg  $12\text{ g}$  jégecet is adagolunk. Rövid állás után  $50\text{--}60^{\circ}$ -ra melegítjük, majd a kiváló kristályokat leszűrjük. A kristályok vízzel való kimosás után benzolsulfamidnak bizonyultak. A benzolos szűrletből az oldószer eltávolítása után a főlös phenyl-propylen magas vákuumban való desztillációval távolítjuk el. A visszamaradó, alig mozgó olajból alkoholban való oldás után szemcsés kristályok válnak ki, melyek  $123^{\circ}$ -on olvadnak. A termék súlya  $7.5\text{ g}$ . Könnyen oldható a szokásos oldószerekben, petroléter kivételével. Vízben, híg savakban, híg és tömény alkáliákban oldhatatlan.

*Benzolsulfo-bróm-methylamid hatása fahéj-alkoholra.*

$3\text{ g}$  fahéjalkoholhoz  $5\text{ g}$  bróm-methylamidot adagolunk. Miután a jódkáliumos-keményítőpaprira reakció már nem mutatkozik,  $30\text{ cm}^3$  jégecetes brómhidrogénnel csőbe zárjuk és vízfürdőn  $10\text{ órán}$  keresztül hevítjük. Lehűlésre kristályok válnak ki, melyek alkoholból átkristályosítva  $125^{\circ}$ -on olvadnak és azonosnak mutatkoztak az l-phenyl-1, 2, 3-tribróm-propánnal. A termelés  $1.7\text{ g}$ .



*Benzolsulfo-bróm-methylamid hatása allylbromidra.*

16 cm<sup>3</sup> allylbromidba 50—60° hőmérsékleten 21 g bróm-methylamidot adagolunk, majd a jódkáliumos keményítő-reakció eltűnése után a változatlan allylbromidot ledesztilláljuk. A visszamaradó sűrű olajból 1 mm nyomás alatt 60—64° között 10·7 g olaj desztillál ki, amely 29 mm nyomás alatt rektifikálva pontosan 111—112°-on forr. Fajsúlya:  $D^{20} = 2\cdot35$ . Lehűtésre kristályosodik. 14—15°-on olvad meg újra. Teljesen azonosnak mutatkozott az allylbromidból bróm addíció útján nyert 1, 2, 3-tribróm-propánnal.

*Benzolsulfo-bróm-methylamid hatása allylalkoholra.*

21 g bróm-methylamidot belé adagolunk 40—60° hőmérsékleten 16 cm<sup>3</sup> allylalkoholba, majd a változatlan allylalkoholt ledesztilláljuk. A visszamaradó, sűrű olajból 2 mm nyomás alatt 90—105° között sűrű olaj desztillál át, amely újbóli rektifikálásnál 10 mm nyomás alatt pontosan 118°-on forr. Súlya 6·1 g. Fajsúlya  $D^{22} = 1\cdot774$ . Határozott forrpontja dacára is valószínűleg keverék. Bróm tartalma 61·2%.

\*

*Zoltán Földi:* Eine neue Reaktion der aliphatischen Doppelbindung. Siehe Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft, **63**, 2257—2269.

## Abszorpciós-spektrum vizsgálatok az aminosavakon és azok aldehidekkel képzett vegyületein.\*

*Hanák Mária-tól.*

Neutrális közegben formaldehid hatására az ovalbumin abszorpciós spektruma változatlan maradt, éppen úgy mint a tiszta tirozin esetében. Lúg hatására az ovalbumin abszorpciós görbéje ugyancsak a tirozinnál észlelt módon változik meg, míg a triptofánnál tapasztalt változás az ovalbumin spektrumában ezúttal sem jut kifejezésre. Az ovalbumin abszorpciós görbéjének lúgos közegben formaldehid hatására történő eltolódását a benne foglalt tirozin határozza meg. Ezek a vizsgálatok arra mutatnak, hogy a fehérjékben a triptofán a tirozinnal ellentétben oly módon van lekötve, hogy sem a lúg, sem a formaldehid számára nem hozzáférhető s így az abszorpciós spektrum megváltozásában szerepet nem játszhat.

Ha az ovalbumint részleges hidrolízisnek vetjük alá, ez az abszorpciós görbe magasabb extinkciók felé való eltolódását és a szelektivitás csökkenését, majd teljes eltűnését idézi elő. Az ovalbumin hidrolizátum megsavanyításakor az abszorpciós görbe szelektivitása ismét megjelent. A hidrolizátum abszorpciós spektrumának savanyú közegben formaldehiddel már ismertetett megváltozása a tirozin és triptofán együttes hatásának megfelelő.

\* Lásd e folyóirat 5., 6., 8., 9. és 10. számát is.



19. A. Táblázat. (A 9. ábrához tartozó számadatok.)

$\varepsilon$	1			2 a.			2 b.			
0.098	303.5	—	—	—	—	—	—	—	—	1. sz. oldat: Ovalbuminra 0.145%-os, $d = 1$ cm.
0.147	300.0	—	—	314.5	—	—	309.0	—	—	
0.205	297.4	—	—	—	—	—	—	—	—	
0.273	296.3	—	—	309.0	—	—	303.5	—	—	2 a. sz. old.: Ovalbuminra 0.145%-os, NaOH-ra 0.1 norm. $d = 1$ cm.
0.342	295.5	253.0	—	307.3	—	—	—	—	—	
0.410	—	—	—	306.0	—	—	298.5	—	—	
0.470	293.0	262.5	245.5	—	—	—	297.0	—	—	2 b. sz. old.: Ovalbuminra 0.145%-os, NaOH-ra 0.1 n. $\text{CH}_2\text{O}$ -re 18.2%-os, $d = 1$ cm.
0.543	291.7	265.0	245.1	903.0	—	—	296.0	—	—	
0.609	—	—	—	—	—	—	294.0	—	—	
0.675	288.5	270.0	243.8	300.0	—	—	293.2	—	—	
0.740	287.2	272.5	243.5	—	—	—	—	—	—	
0.803	285.0	276.0	242.5	297.0	277.5	270.0	286.5	280.0	260.5	
0.867	280.0	—	242.0	—	—	—	—	—	—	
0.930	—	—	241.5	293.0	286.0	265.5	—	—	256.5	
0.996	—	—	241.2	288.0	—	263.3	—	—	—	

19. B. Táblázat. (A 9. ábrához tartozó számadatok.)

$\varepsilon$	3 a.			3 b.			4 a.			4 b.		
	3 a. sz. old.: Ovalbuminra 0.0725%-os, NaOH-ra 0.1 n. 24 órás hidrolízis után, $d = 1$ cm.			3 b. sz. old.: Ovalbuminra 0.0725%-os, NaOH-ra 0.1 n. $\text{CH}_2\text{O}$ -re 18.2%-os, 24 órás hidrolízis után, $d = 1$ cm.			4 a. sz. old.: Ovalbuminra 0.0725%-os, HCl-ra 0.1 n. 24 órás hidrolízis után $d = 1$ cm.			4 b. sz. old.: Ovalbuminra 0.0725%-os, HCl-ra 0.1 n. $\text{CH}_2\text{O}$ -re 10%-os, 24 órás hidrolízis után, $d = 1$ cm.		
0.147	390.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.294	359.0	—	—	368.0	—	—	372.0	—	—	362.0	—	—
0.410	345.0	—	—	351.0	—	—	—	—	—	—	—	—
0.543	328.0	—	—	332.0	—	—	324.5	—	—	318.0	—	—
0.680	315.0	—	—	317.0	—	—	—	—	—	—	—	—
0.820	—	—	—	311.5	—	—	306.5	—	—	304.0	—	—
0.930	308.5	—	—	308.0	—	—	—	—	—	—	—	—
0.996	306.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1.086	306.0	—	—	305.5	—	—	297.0	—	—	295.0	—	—
1.220	304.0	—	—	300.5	—	—	—	—	—	—	—	—
1.350	301.0	—	—	297.5	—	—	292.5	—	—	291.5	—	—
1.480	298.5	—	—	296.8	—	—	291.5	—	—	289.5	—	—
1.600	296.2	—	—	293.0	—	—	288.5	—	—	286.5	—	—
1.730	288.5	—	—	283.5	—	—	286.0	—	—	284.5	—	—
1.860	283.0	271.5	—	273.5	—	—	284.8	—	—	283.0	—	—
1.990	—	—	268.0	—	264.8	—	—	—	—	—	—	—
2.160	—	—	265.0	—	262.5	—	280.5	260.0	242.5	278.0	269.0	241.5
2.430	—	—	260.0	—	258.5	—	277.8	268.0	239.0	—	—	238.5
2.700	—	—	257.5	—	256.0	—	—	—	238.2	—	—	236.2
2.960	—	—	255.5	—	254.8	—	—	—	235.7	—	—	235.1
3.210	—	—	253.5	—	252.5	—	—	—	234.5	—	—	234.8
3.460	—	—	—	—	251.8	—	—	—	234.0	—	—	234.2
3.720	—	—	—	—	—	—	—	—	233.0	—	—	233.5



XII. A fenti vizsgálatok eredményeit megfigyelve azt tapasztaljuk, hogy az aminosavak abszorpciós spektrumának jelentékeny megváltozása jön létre, valahányszor a formaldehid hatására a molekulában egy  $\text{— N}=\text{CH}_2$  csoport keletkezik. Az által, hogy az aminosav molekulában kettős kötésű kromofor csoportot létesítünk, előre várható volt az abszorbeáló képesség növekedése, amint az az alifás aminosavaknál és a fenil-alaninnél tényleg észlelhető. De ezenkívül a fenti vizsgálatokból az is kitűnik, hogy ugyanezen kromofor csoportnak a molekulába való belépése az abszorpciót nemcsak növelheti, hanem csökkentheti is, amint az a triptofán és a lúgban oldott tirozin esetében tapasztalható. Kromofor csoportnak a fehérje molekulába való bevitelére is igen alkalmas anyagnak bizonyult a formaldehid, mivel az abszorpciós spektrumban a már ismerttetett változásokat a nativ fehérje-molekula szétrombolása, hidrolízise nélkül hozza létre. A kazein és ovalbuminre vonatkozó kísérleteim szerint ezen fehérjék spektruma — az említett csekély eltérésektől eltekintve — azonos az aminosavak abszorpciójának összegével, amiből arra lehet következtetni, hogy a nativ fehérjében más kromofor csoport nincs, mint amelyeket a molekulát felépítő aminosavak szolgáltatnak. A fehérjék hidrolízis termékeinek lúgos közegben való vizsgálatánál az abszorpciós maximumnak kazein esetében 70%-os, ovalbumin esetében 87%-os emelkedését, továbbá ilyen közegben az abszorpciós görbének a formaldehid hatására létrejövő változását az aminosavakon szerzett tapasztalatok alapján nem lehet értelmezni. Ezeknek a problémáknak a tisztázásához szükséges kutatások — melyek a céломul kitűzött vizsgálatok körén kívül esnek — az Állatorvosi Főiskola Vegytani Intézetében már folyamatban vannak.

\*

Kísérleteimet a Magy. Kir. Állatorvosi Főiskola Vegytani Intézetében végeztem. Mélységes hálámat és köszönetemet fejezem ki az intézet igazgatójának, *Dr. Gróh Gyula* főiskolai ny. r., egyetemi magántanár úrnak, aki munkámat kezdeményezte, azt mindvégig jóindulatú érdeklődéssel kísérte és nagybecsű tanácsaival támogatta.

### Untersuchungen über die Absorptions-spektra der Aminosäuren und der Verbindungen von Aminosäuren mit Aldehyden.

Von *Marie Handk.*

Verfasserin untersuchte die ultravioletten Absorptions-spektra des Glycocols, Alanins, Leucins, Tyrosins, Tryptophans, der Asparaginsäure und der Glutaminsäure in neutralen, sauren, und alkalischen Lösungen, ausserdem die ultravioletten Absorptions-spektra des Hystidins und Cystins in sauren und alkalischen Lösungen. Ferner wurden diejenigen Änderungen studiert, welche in den ultravioletten Absorptions-spektra der obengenannten Aminosäuren durch Formaldehyd hervorgerufen werden. Anstatt Formaldehyd wurde in einzelnen Fällen Traubenzucker, Milchzucker, Lävulose, Maltose und Azeton benützt.

In analoger Weise wurde auch Casein und Eieralbumin, ferner die Hydrolysenprodukte derselben geprüft.

Diese Arbeit wird auch in der Biochemischen Zeitschrift publiziert.



## A görögdinnye festéke.

*Zechmeister László és Tuzson Pál-tól.*

— A pécsi egyetem chemiai intézetében készült dolgozat. —

### Bevezetés.

A görögdinnye (*cucumis citrullus*) húsának szép, ibolyásvörös pigmentjét eddig nem vizsgálták makrochemiai módszerekkel és a festék tiszta állapotban való leválasztása, valamint elemzése sem történt meg, kísérleteink megkezdése előtt. A növénytani irodalom tartalmaz néhány érdekes, idevágó adatot, amelyek főleg mikroszkopiai megfigyelésekre szorítkoznak és elárulják, hogy a közismert pigment már korán felkeltette a kutatók figyelmét.

Fél évszázadra nyúlik vissza *de Negri* A. és G.-nek az a megállapítása,<sup>1</sup> hogy aetheres görögdinnye-kivonatok vörös, borszeszben oldhatatlan kristályokat hagynak hátra, amelyek fémes fényű, nagyrészt csillagosan csoportosuló tűket képeznek és a levegőn idővel elromlanak. A szerzők „rubidin“-nak nevezték el a festéket és megfigyelték, hogy az rendkívül hasonló a paradicsom pigmentjéhez, amelyet akkoriban még nem sikerült szabatos chemiai úton megvizsgálni. Hogy a két festék teljesen azonos-e, az analytikai adatok hiányában továbbra is kétséges maradt.

Néhány évvel később jelent meg *Courchet*-nek egy hosszabb értekezése,<sup>2</sup> amely egész sorozat növényi festéknek főleg morphologiai viszonyait tárgyalja. Ez a kutató is hosszú, karminvörös lamellákat figyelt meg és neki is feltűnt a görögdinnyéből és a paradicsomból nyert apró kristály-mennyiségek közti hasonlóság, a mikroszkop alatt.

Miután időközben *Willstätter* és *Escher* (1910)<sup>3</sup> megállapította a paradicsom főfestékének, a lycopinnek  $C_{40}H_{56}$  összetételét és szabatosan leírta a tiszta szénhydrogen sajátosságait, 1913-ban *Monteverde* és *Lubimenko*<sup>4</sup> is megerősítette a festék előfordulását az érett görögdinnye husában, de ismét csak mikroszkop és spektroszkop segítségével. Míg a fent említett szerzők nem írnak mellékfestékek jelenlétéről, addig a két orosz kutató közleményében a következő mondatot olvashatjuk: „Az érett görögdinnye chloroplastjai lycopinon kívül carotint és xanthophyllt is tartalmaznak.“

### Elméleti rész.

Kísérleteink célja az volt, hogy a dinnye husában előforduló festéket, vagy festékeket, teljesen tiszta állapotban és legalább is az elemzéshez szükséges mennyiségben leválasszuk. Evégből több, mint 150 kg görögdinnyét dolgoztunk fel.

Előzetes próbául elvégeztük a *Sorby-Kraus-Willstätter*-féle szétválasztási próbát éspedig úgy, hogy az aether-petrolaetheres kivo-

<sup>1</sup> Gazz. soc. chim. italiana 9, 506 (1879).

<sup>2</sup> Ann. sciences natur. [7], 7, 263; különösen 333. és 356. old. (1888).

<sup>3</sup> Zeitschr. f. physiol. chem. 64, 47 (1910). *Escher*, Zur Kenntnis des Carotins und des Lycopins. Zürich (1909).

<sup>4</sup> Bullet. acad. sciences Petrograde [6] 7, 1105 (1913), [orosz nyelven].



natot 85%-os methylalkohollal rázogattuk. Minthogy az alsó folyadékréteg szintelen maradt, xanthophyll nem fordulhat elő a gyümölcsben. *Monteverde* és *Lubimenko* adatai ezen a ponton helyesbítésre szorulnak, legalább, ami a Délmagyarországon termő görögdinnyét illeti. Nem volt azonban lehetetlen, hogy a pigment xanthophyll-estert, vagy hasonló anyagot tartalmaz. A semfűsemfa (*lycium halimifolium*) bogyóinak vizsgálatánál u. i. *Cholnoky* és a szerzők egyike azt találta, hogy oxygentartalma carotinoid festékek zsírsavhoz kötve is előfordulnak a természetben és a szétválasztási kísérletnél ellenkezően viselkednek, mint a szabad xanthophyll, vagy annak isomerjei. Minthogy azonban a kivonatoknak methylalkoholos lúggal való előzetes kezelése sem változtat a próba eredményén, színes viaszt sem tartalmazhat a görögdinnye, amelynek pigmentje tehát tényleg *szén-hydrogen*.

Az alábbi kísérletek folyamán megállapítást nyert, hogy *lycopin*  $C_{40}H_{56}$  és *carotin*  $C_{40}H_{56}$  van jelen, másszóval, hogy az érett görögdinnye husa a paradicsom és a sárgarépa festékének keverékét tartalmazza. A főfesték a lycopin, a mellékfesték a carotin. A súlyarány 8:1 és 10:1 közt van (a lycopin javára). Az arány egyébként kissé ingadozik.

Tájékozásul felemlíthetjük, hogy pl. 14 kg friss gyümölcs 0.2 g lycopin-carotin-keverékét adott, míg nagy kísérletünknel 1.7 g hasonló összetételű, kristályos készítményt nyertünk, 150 kg dinnyéből. A két isomernek nem egészen könnyű szétválasztása petrolaether segítségével sikerül, minthogy sokkal nehezebben oldódik benne a lycopin a carotinnál.

Míg régebben a paradicsom különleges festékének tekintették a lycopint, addig újabb vizsgálatok folyamán a következő növények érett gyümölcséből sikerült ezt a színerős festéket analysis-tiszta állapotban leválasztani:

1. Paradicsom (*lycopersicum esculentum*); *Willstätter* és *Escher*.<sup>5</sup>
2. Csipkerózsa (*rosa canina*); *Escher*, továbbá *Karrer* és *Widmer*.<sup>6</sup>
3. Hájgyökér (*tamus communis*); *Zechmeister* és *Cholnoky*.<sup>7</sup>
4. Édes-keserű csucor (*solanum dulcamara*); ugyanazon szerzők.<sup>8</sup>
5. Görögdinnye (*cucumis citrullus*); jelen dolgozat.

Érdekes, hogy mily különböző physiologiai körülmények között mehet végbe a természetes lycopin-synthesis. Míg a *solanum*-bogyónak vízben szegény, zsírokban aránylag gazdag héjja világosságon és bőséges levegő jelenlétében képi a festéket, addig a görögdinnye lycopinja igen erősen vízdus, de zsírban szegény közegben épül fel szintelen elő-anyagokból és pedig — tekintettel a külső héj erősségére — korlátolt oxygen-mennyiség jelenlétében és a világosság kizárásával.

Virágszirom-lycopinokat eddig nem ismernek. Legújabb kísérleteink azonban valószínűvé teszik, hogy a *calendula officinalis* szirmában egy, a lycopinhoz legalább is közel álló kristályos festék fordul elő.

<sup>5</sup> l. 3. jegyz.

<sup>6</sup> Helvet. chim. Acta **11**, 752 (1928).

<sup>7</sup> Ber. d. d. chem. Ges. **63**, 422 (1930).

<sup>8</sup> Ugyanott, 787. old. (1930).



### Kísérleti rész.

A görögdinnye kényelmes kiindulási anyag, a carotinoid festék leválasztására. Húsa nagyon vízdús ugyan, de ha ezt az óriási víztartalmat eltávolítottuk, szálás szerkezetű, zsírokban rendkívül szegény drog marad vissza, melynek kivonatában nem szükséges először a lipoidokat elszappanosítani, hanem egyenest a festék kinyeréséhez foghatunk.

#### a) A görögdinnye lycopinjának leválasztása és azonosítása.

150 kg görögdinnye belsejének vörös részét (100 kg) húsvágógéppel felaprítottuk, majd vázonzsákban erősen kiszajtoltuk az anyagot, amelyet nyomban 90%-os aethylalkohol alá helyeztünk. Ily módon a szövetek víztartalma nagyrészt eltávozott és a maradék, valószínűleg fehérjeszerű alkatrészek megalvadása folytán, szívós, szálás készítménnyé alakult át. Az alkohol elűzése végett, ismét lesajtoltuk a terméket és nagy szitákra teregettük ki, amelyek alatt villanykörte égett. Így 2 napon belül, 35°-on végbement a teljes száradás, mire a kemény darabokat ibolyás árnyalatú, téglavörös porrá őröltük (275 g).

A festék jelentős része azonban nem ebben az őrleményben van. A darált dinnyehús első kipréselésénél lecsurgó lé lassanként ibolyászvörös csapadékot ülepít le, mely egészen apró szálacskákból áll és pigmentben különösen gazdag. Minthogy ezt a finom iszapot további beavatkozás nélkül megszűrni nem sikerült, némi aceton hozzáadása után, órákon át ülepítettük a folyadékot, majd lopóval eltávolítottuk annak tisztáját; végül kétszer egymásután elkevertük az iszapot borsszal és mindig néhány órai állás után, dekantáltuk az alkoholt. A kezelés eredményeképp szűrhető lett az anyag: megszáritottuk, megőröltük és egyesítettük a fent említett porral.

Az eljárás előnye, hogy az összes ballast-anyagoktól megszabadul a készítmény. Anélkül, hogy számbavehető festékvesztés állott volna be, a feldolgozandó drog súlya 150 kg-ról 0.3 kg-ra, tehát az eredeti mennyiség 2%-ra jére csökkent.

Az őrleményt, két részre osztva, összesen 3—4 liter szénkénnel perkoláltuk és pedig széndioxyd-áramban, hogy az autoxydatiót megakadályozzuk. A kivonás 4—5 órát vesz igénybe és mélyen ibolyászvörös festékkoldatot ad, amelyet célszerű, szűrés után, szénsaváramban, 40° külső hőmérsékleten mintegy 100 cm<sup>3</sup>-re bepárolni. Már a töményítés alatt ibolyászvörös, szabad szemmel is látható hasábok mutatkoztak, de teljes csak akkor lett a festék leválása, amidőn 500 cm<sup>3</sup> alkoholt kevertünk a folyadékhoz. Az utóbbit néhány óra hosszat a jégszekrényben magára hagytuk. A termelés 1.7 g volt; e készítmény szintelen kísérőanyagoktól mentes és csupa festékkristályból áll, azonban már optikai segédeszköz nélkül is nyilvánvaló, hogy két vegyület keverékével van dolgunk.

Az anyagban 1—2 mm nagyságú, acélos fenyű táblácskákat látni, amelyek nagyobb mennyiségű ibolyászvörös tű közé vannak beágyazva. A mikroszkop hosszú, vörös, csillagokba csoportosult hasábokat mutat (lycopin) és mellettük narancssárga, rhombos rendszerű lapokat (carotin). Az anyagot szénkénnel oldottuk és alkohol hozzá-



adásával ismét kicsaptuk, ami nem járt jelentékenyebb veszteséggel. Most, a festékek szétválasztása végett, 50 cm<sup>3</sup> széndisulfidban oldottuk a készítményt és fél liter petrolaethert (forrp. <60°) adtunk a folyadékhoz. A festéknek mintegy  $\frac{4}{5}$ -e vált így ki (1·3 g), a mikroszkop pedig megmutatta, hogy ez az egész mennyiség *lycopin*, amelyben nyoma sincs már a carotinnak.

Az anyalúg tartalmazza az egész carotin-mennyiséget, amellet pedig még több lycopint találtunk benne. Az utóbbi kinyerése nem gazdaságos, míg a sárgarépa-festék, az alábbi b) pont szerint, részben leválasztható.

A lycopin-készítmény mutatta mindazon tulajdonságokat, melyeket a paradicsomból nyert festékkristályokon észlelték. Ibolyásvörös, lapos hasábok; ikerképzésre hajlamosak és erős nagyításnál sajátosan fogazott végeket mutatnak. A vegyület könnyen oldódik szénkénegben, sokkal nehezebben aetherben, nagyon kevésé alkoholokban, vagy alacsonyban forró petrolaetherben. Az olvadáspontot ezúttal 175°-nál találtuk (korrigálva; a mérés olajfürdőben történt).

A nyers termék *elemzése* a következő értékeket adta:

0·1164 g anyag: 0·3801 g CO<sub>2</sub>, 0·1076 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Számított: 89·48% C és 10·52% H.

Talált: 89·06% C és 10·35% H.

Miután a készítményt kétszer egymásután szénkéneg-petrolaetherből átcaptuk, az összetétel még jobban közeledett az elméletihez:

0·1082 g anyag: 0·3540 g CO<sub>2</sub>, 0·1006 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Számított: 89·48% C és 10·52% H.

Talált: 89·23% C és 10·40% H.

A *spektrum* szénkénegben az alábbi szalagokat mutatta (5 mg anyag 1 liter széndisulfidban; rétegvastagság 10 mm):

I. szalag: 553—538.

II. " 515—497.

III. " 481—466 (ez a szalag a leggyengébb).

#### b) Carotin elkülönítése az anyalúgokból.

A lycopinnak fent leírt kinyerésénél háromféle carotin-tartalmú anyalúg keletkezett és pedig: 1. a szénkéneg-alkoholból történt legelső átcsapás szűlete, amelynek részleges bepárlása 0·1 g, carotinban gazdag fractiot eredményezett. 2. Az 1·7 g súlyú készítménynek szénkéneg-alkoholból való átkristályosításánál nyert anyalúg, amelyet szárazra pároltunk és 3. a lycopin-főkészítmény (1·3 g) szűlete; az utóbbit szintén teljesen befőztük. Mindezen termékek együttes feldolgozása a következő módon történt:

A még jelentős lycopin-tartalom eltávolítása végett, az anyag oldatát 5 cm<sup>3</sup> szénkénegben, 100 cm<sup>3</sup> petrolaetherrel kevertük el. Hogy a lycopin-koncentráció itt viszonylag már alacsonyabb, az látható volt a folyadék viselkedéséből, mely azonnal nem választott le kristályokat. Csak lassanként kezdtek a paradicsom-festékre jellemző hasábok megjelenni. A kristályokat leszűrtük, az oldatot szárazra pároltuk, maradékát pedig némi szénkénegben vettük fel. Midőn a festéket 100 cm<sup>3</sup> alkohol segítségével ismét leválasztottuk, megmutatta a mik-



roskop, hogy a két isomer aránya erősen eltolódott a carotin javára; a lycopin teljes kirekesztése azonban még mindig hátra volt.

Ezért újból feloldottuk a kristályokat 5 cm<sup>3</sup> szénkénegben és a 25 cm<sup>3</sup> petrolaetherrel elkevert folyadékot —18°-ra hűtöttük le. Először egy lycopinban gazdag keverékfrakció kristályosodott, amelyet sikerült gyorsan leszűrünk, utána pedig *carotin* jelent meg, gyönyörűen csillogó táblácskák alakjában; ezek tökéletesen egységes képet mutatnak a mikroszkop alatt.

A termelés 0.07 g, olvadáspont 176° (korr.). Paprikából nyert carotin-készítménytől az anyag semmiben sem különbözik. Rhombos rendszerű táblák; igen nehezen oldhatók alkoholban, a lycopinnál jóval könnyebben petrolaetherben, bőségesen széndisulfidban, vagy chloroformban.

Az *analízisre* szánt részletet először szénkéneg-alkoholból, majd sok, könnyű petrolaetherből kristályosítottuk át. A nyert értékek a következők:

3.805 mg anyag: 12.460 mg CO<sub>2</sub>, 3.590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>. Számított: 89.48% C és 10.52% H.

Talált: 89.31% C és 10.56% H.

A *spektrum* szénkénegben az alábbi értékeket adta (5 mg anyag 1 liter oldatra):

Rétegvastagság 20 mm: I. 525—510.5 II. 492—476.

10 " I. 524—510 II. 491—475.

A *végző anyalúg* már annyira szennyezett, hogy semmiképen sem választja le carotin-tartalmát, amelyet colorimetrikusan 0.07 g-nak találtunk. A spektroskop megmutatta, hogy más festék nem lehet jelen. 150 kg görögdinnyében tehát legalább 0.14 g carotin van, de semmiesetre sem több 0.2 g-nál.

### Zusammenfassung.

L. Zechmeister und P. Tuzson, Über den Farbstoff der Wassermelone.

Die Isolierung von Lycopin und Carotin aus dem Fruchtfleisch der reifen Wassermelone (Cucumis citrullus) wird beschrieben. Die Arbeit erscheint demnächst in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft.

### A Kir. Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1930. évi október hó 28-án tartott 244. ülése.

Az őszi első ülésen megjelent *Ilosvay Lajos* tiszteletbeli elnök is, aki napirend előtti felszólalásában melegen üdvözölte *Zemplén Géza* elnököt abból az alkalmából, hogy Corvin-koszorával tüntette ki a Kormányzó úr Öföméltósága, ilyen módon elismerve tudományos munkásságát. Megemlékezett arról is, hogy a kitüntetettek között levő másik chemikus *Sigmond Elek* szintén tevékenyen vesz részt a Társulati ügyekben, mint a Talajtani-szakosztály elnöke és a mi szakosztályunk tagja. Sajnos betegsége miatt most nem üdvözölhetjük körünkben.

*Zemplén* elnök köszönő szavai után *Brummer Ernő* tartotta meg: „Kísérletek a Leclanché-elem hatásfokának növelésére“ c. előadást, melyben a Királyi József Műegyetem elektrochemiai laboratóriumában, Szarvasy professzor úr irányításával készült dolgozatot ismertette. A kísérleteket Beyer Ottó szig. vegyész-mérnök végezte.

Utána *Mauthner Nándor* tartotta meg: „A glucoacetylsyringon és a gluco-syringaaldehyd szintézise“ és „Vizsgálatok a γ-resorcyilsavról II.“ c. két előadását. E két előadáshoz *Zemplén Géza* és *Hoffmann Ernő* szóltak.



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

---

## SCHLAGER ANDOR

DROGUA, VEGYSZER,  
ÉS ILLATSZER ÜZLETE

A KIR. JÓZSEF MŰEGYETEM SZER-  
TÁRAINAK STB. SZÁLLÍTÓJA

BUDAPEST,

I. HORTHY MIKLÓS ÚT 10.

TELEFON: LÁGYMÁNYOS 2—81.



VIDÉKI MEGRENDELÉSEK IS  
PONTOSAN ESZKÖZÖLTETNEK!







# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

THAN KÁROLY

KIADJA

A KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

ILOSVAY LAJOS  
TISZTELETI ELNÖK

ZEMPLÉN GÉZA  
BIZOTTSÁGI ELNÖK

BUCHBÖCK GUSZTÁV    BUGARSZKY ISTVÁN    KARLOVSZKY GEYZA  
SZARVASY IMRE    VARGA JÓZSEF    'SIGMOND ELEK  
BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

PLANK JENŐ

1930. DECEMBER

XXXVI. ÉVFOLYAM. 12. FÜZET

BUDAPEST  
KIRÁLYI MAGYAR TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1930



## TARTALOM.

	Oldal
<i>Schmid Dezső</i> : A spektroszkópiai izotop-meghatározásokról. . . . .	185
<i>Mauthner Nándor</i> : A glükooacetosyryngon és a glükosyryngaaldehyd szintézise . . . . .	191
— Die Synthese des Glucoacetosyryngons und des Glucosyryngaaldehys . . . . .	195
<i>Mauthner Nándor</i> : Vizsgálatok a $\gamma$ -resorecylsavról II. . . . .	196
— Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorecylsäure . . . . .	198
Könyvismertetés . . . . .	199
Jelentés a szakosztály 245. és 246. üléseiről . . . . .	200

### Munkatársainkhoz!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjengősséget. A kéziratokat olvashatóan írják, vagy gépeltessék le a félv egyik oldalának csak egyik hasábjára. A rajzokat legalább háromszoros nagyságban, kemény papírra rajzolják. A kefele nyomokat haladéktalanul javítsák ki, **de átszővegezés nélkül.**

**Minden kézírathoz melléklendő a dolgozat tartalmát röviden ismertető idegennyelvű kivonat.**

A szerzők díjtalanul 25 darab különlenyomatot kapnak; amennyiben több példányt óhajtanak, írják reá kézírataikra, valamint azt is, hogy borítékkal vagy anélkül kívánják-e. A költséget a t. szerzők viselik.

Kéziratok és kefelevonatok, nemkülönben minden, a Szakosztály ügyeire vonatkozó bejelentések a Szakosztály jegyzőjéhez, Dr. Plank Jenő műegyetemi c. ny. rk. tanárhoz küldendő (Budapest, I. Szent Gellért tér 4.).

A Chemia-Ásványtani Szakosztály előadó üléseit (a nyári szünet kivételével) rendszerint minden hónap utolsó keddjén tartja. Budapesti és környéki Tagtársainknak és előfizetőinknek ezekre az ülésekre külön meghívót küldünk, vidékieknek azonban csak akkor, ha ezt a szakosztályi jegyzőnél bejelentik. Ugyanide jelentendő be az is, ha a Folyóirat vagy a meghívók küldésében netán zavar mutatkoznék.

### Az előadások rendje:

(Kivonat a Szakosztály ügyrendjéből.)

17. Előadást tartani óhajtó tagok az előadás tárgyát legalább tizennégy nappal előbb a jegyzőnek bejelenteni tartoznak.

18. Vidéki tagok, akik dolgozataikat felolvasatni kívánják, ezt lehetőleg rövid kivonat kíséretében a jegyzőnek küldik, aki e dolgozatot ismertetés céljából a szakosztály valamelyik, az illető tárggyal foglalkozó rendes tagjának adja át.

19. A napirendre kitűzött előadás **rend-**

**szerint félóránál tovább nem tarthat.** Nagyobb szabású és kiválóbb érdekű előadásokra az elnök kivételesen hosszabb időt engedhet.

Kívánatos, hogy az osztályüléseken szabad előadások tartassanak.

20. Minden előadó köteles előadásának tömött rövidséggel szerkesztett kivonatát még az előadás estéjén vagy legkésőbb a következő napon a jegyző kezéhez juttatni, hogy a jegyzőkönyv összeállítása ne késleltessék.



## A spektroszkópiai izotop-meghatározásokról<sup>1</sup>

*Dr. Schmid Dezső-től.*

Az atomok és molekulák fizikája tulajdonkép három fejezetre oszlik: az atómmagok, az elektronok, továbbá a magból és elektronokból álló atomok, illetve két vagy több magból és elektronokból összetevődő molekulák fizikájára. Míg az elektronról, valamint az atomok, illetve molekulákról szóló ismereteink manapság már vaskos köteteket töltenek meg, a magokra vonatkozó ismeretanyag jóval szerényebb. E jelenség okait részben kísérleti, részben elméleti téren kell keresnünk. A szabad elektronok elméleti és kísérleti fizikája már régóta mint az atómmélelet bevezető fejezetei szerepelnek. Az atomok és molekulák felépítéséről, az elektronképekről a spektroszkópia óriási adathalmazt bocsát rendelkezésre. Az új kvantummechanika az atomok és molekulák elektronhéjain lejátszódó jelenségek elméletét egységes szempontból és minden disszonancia nélkül képes tárgyalni.

Nem így állunk azonban az atómmagokkal. Míg az elektronhéjakról felvilágosítással szolgáló elektronütközési, emissziós és abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok körülményeit a kísérletezőnek módjában áll megszabni — az ütköző elektronok sebességét, a gerjesztés energikus, vagy kevésbé energikus voltát, az abszorpciós vizsgálat körülményeit, esetleges külső mágneses vagy elektromos tér erősségét tetszés szerint változtathatjuk — ennek megfelelően nyerhetünk felvilágosításokat a külső vagy belső elektronhéjakról, a héjakon uralkodó elektroneloszlásról az elektronok között, vagy az esetleges külső mágneses, vagy elektromos erőterek és az elektronok között fellépő kapcsolatokról stb. Nem áll módunkban azonban a magokat ily vizsgálatoknak alávetni. Bár az elektronütközési kísérleteknek a magokra alkalmazott formája: a nagyobb atómsúlyú magok bombázása és szétrombolása  $\alpha$ -részecskékkel megvalósítható és eredményeket is szolgáltat, még sem járhatunk el itt oly szabadon, mint az elektronütközési kísérleteknél, ahol az elektron sebességét módunkban áll az elektroncső anód és rácsfeszültségének változtatásával növelni vagy csökkenteni és ezáltal a bombázott atom, vagy molekula héjaiban mélyebbre, vagy kevésbé mélyre behatolni; az  $\alpha$ -részecskék sebességét azonban nem

<sup>1</sup> Közlemény a Kir. József Műegyetem kísérleti fizikai intézetéből. Vezető tanár: Dr. Pogány Béla.



a kísérletező szabja meg, az a rádióaktív anyagok sajátos természete által van megdefiniálva.

A magok laboratóriumi eszközökkel eddigelé emisszióra nem bírhatók. De nem is rendelkezünk oly spektroszkópiai berendezéssel, amely a magban lejátszódó jelenségek folyamán esetleg emittált fény — a  $\gamma$ -sugárzás — spektroszkópikus vizsgálatára alkalmas volna. Ugyancsak nagy nehézségekkel küzd a magok kvantumelmélete is, mely ugyan a rádióaktív bomlásra vonatkozólag már szép sikereket mutatott fel, de épen a nem elegendő tapasztalati adat miatt nem tud elegendő támaszpontot találni.

A magok természetrajzában az izotopok kutatása elsőrendű jelentőséggel bír. Amint az elektronhéjak kvantumelméletében alapvető fontosságú annak a kérdésnek az eldöntése, hogy az elmélet által lehetségesnek jelzett konfigurációk a kísérletek folyamán megállapíthatók-e, illetőleg, hogy csakis azok mutathatók ki, épenúgy a magfizika számára is lényeges annak a megállapítása, hogy a kísérletek folyamán meghatározott izotópok azonosak-e az elmélet által lehetségeseknek minősítettekkel, illetőleg, hogy az elmélet révén lehetségesnek minősített izotópok mind megtalálhatók-e valóban.<sup>1</sup>

Az izotopkutatás számára *Aston*<sup>2</sup> tömegspektrográfus módszere óriási előrehaladást jelentett. Azonban, különösen a kis atomsúlyú elemek izotopjainak felkeresésére alkalmas eljárást a spektroszkópia is szolgáltat, sőt épen az *Aston* módszerével homogénnek, izotopnélkülinek jelzett elemek, mint pl. az oxigén, a szén és a nitrogén esetében, a spektroszkópiai módszer lényeges jelentőségűnek bizonyult.

*Izotópia felismerése atómszínképeken.* A spektroszkópikus izotopkutatás lényegében azon alapszik, hogy a különböző atomsúlyú izotópok spektrumai, ha csupán kicsiny mértékben is, eltérők egymástól. A spektroszkópiai törvények, amelyek az elektronhéjakon bekövetkező változások folyamányakép emittált vagy abszorbeált fény rezgésszámát, illetve hullámszámát<sup>3</sup> adják meg, mint a változás qualitativ és quantitativ tulajdonságainak függvényét, tartalmazzák az atómmag tömegét és így különböző tömegű izotop-magokra alkalmazva azokat, különböző színképeket definiálnak meg a különböző izotopoknak megfelelően. Azonban nagyon különböző mértékben bír befolyással a mag tömege a színkép tulajdonságaira. Legkisebb a tömeg befolyása az elektronpályák alakjára és az elektronok saját tengelye körüli forgására a spektroszkópia nyelvén a „pálya-impulzus-nyomaték“-ra és a „spín“-re<sup>4</sup> míg a pályáknak, illetve héjaknak a magtól való távolságára a befolyás sokkal nagyobb. Nyilvánvaló tehát, hogy ú. n. sorozati törvények, amelyek az elektronok héjváltoztatásaira vonatkoznak, módot nyújthatnak izotopok felismerésére. A sorozati törvények álta-

<sup>1</sup> V. ö. *G. Beck*-nek az izotopok szisztematikájára vonatkozó munkájával, *Zs. f. Phys.* 47, 407, 1918, 50, 548, 1918, 61, 615 1930.

<sup>2</sup> *Aston F. W.* „Isotopes“, Arnold, London, 1924. 2nd edition.

<sup>3</sup> Az egy *cm*-re férő hullámok számát:  $\frac{1}{\lambda}$  ahol a  $\lambda$  hullámhossz *cm*-ben.

<sup>4</sup> A spín (az elektronnak saját tengelye körüli forgására vonatkozó impulzus nyomaték angol neve) és a vegyérték körülötti szoros összefüggés, szolgálhat magyarázatul többek közt az izotopok azonos kémiai sajátosságait illetően.



lában egy konstans tartalmaznak, az ú. n. *Rydberg*-féle állandót, amelynek értéke különböző tömegű magok esetében különböző:

$$R = R_{\infty} \frac{M + m}{M} \dots \dots \dots (I)$$

$$\text{ahol } M \text{ a mag, } m \text{ az elektron tömege, } R_{\infty} = \frac{2\pi^2 e^4 Z^2 m_e}{h^3}$$

ha  $e$  az elektron töltése,  $h$  a Planck-féle állandó és  $Z$  a kérdéses atóm rendszáma. A sorozati törvények legegyszerűbb esetben a következő alakúak:

$$\nu = R \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} \right) \dots \dots \dots (II)$$

ahol  $n'$  a kezdő,  $n''$  a végállapotra vonatkozó ú. n. főkvantumszám (K, L, M, ... héjakon 1, 2, 3, ...) és  $\nu$  a hég változtatás közben kisugárzott frekvencia. Különböző tömegű izotópok *Rydberg*-állandói tehát különbözőek és (II)-ből így azonos  $n'$ , illetve  $n''$  értékeknél különböző  $\nu$ -ket nyerünk, vagyis az izotópok színekp vonalai nem fedik egymást pontosan. Egy keverékelem minden egyes spektrálvonala annyi komponensből látszik összetettnek, ahány izotópja van. Ha  $M_1 > M_2$  akkor  $R_1 > R_2$  és  $\nu_1 > \nu_2$ , vagyis a nehezebb elem vonalai mindig a spektrum rövidhullámhosszú vidéke felé esnek. (I)-ből látható, hogy az  $M_1$  és  $M_2$  tömegű izotópok *Rydberg*-állandói között annál nagyobb a különbség, mennél nagyobb egyrészt az  $M_2 - M_1$  különbség, de másrészt ennél kisebb maga az  $M_1$  ill.  $M_2$ , vagyis ez az effektus első sorban a könnyű elemeknél lesz észlelhető. Azonban még a könnyű elemeknél is, pl. a *neon*-nál (20 és 22 atómsúlyú izotópok) az izotópok spektrumának a (II)-től kiszámítható hullámhossz különbsége igen kicsiny lesz: mintegy 0.01–0.02 Ångström-egységnyi. Ily kicsiny effektusok felismerése és meghatározása ugyancsak próbára teszi a legtökéletesebb spektroszkópokat is. A *neon*<sup>1</sup> esetében mégis sikerült ezen a módon interferencia spektroszkópokkal kétséget kizáróan megállapítani az izotópiát.

*Izotópia felismerése molekulaszínekpekben.* Az atomok vonalas színekpén izotópia-effektussal szemben sokkal nagyobb fontossággal bír a molekulák sávos színekpén észlelhető izotópia-jelenség. A sávos színekpek keletkezésének magyarázata az ú. n. súlyzó-molekula-modellben alapszik, amely szerint a kétatomú molekulát alkotó atomok magjai egy, az őket összekötő, ú. n. internukleáris tengely irányára a közös súlypontban merőleges tengely közül a kvantumfeltételeknek megfelelő rotációt, az internukleáris tengely irányában pedig a közös súlypont felé a kvantumfeltételek által megengedett anharmonikus vibrációt végeznek. A magokat burkoló elektronhéjakon bekövetkező elektronugrások révén kisugárzott frekvenciákkal a vibrációs és rotációs állapotokban bekövetkezett változások következményeképp kisugárzott vagy elnyelt energiáknak megfelelő vibrációs, illetve rotációs frekvenciák összeadódnak és így jön létre a molekula sávos színekpe, amely annyi sávrendszert foglal magában, ahány féle elektron-

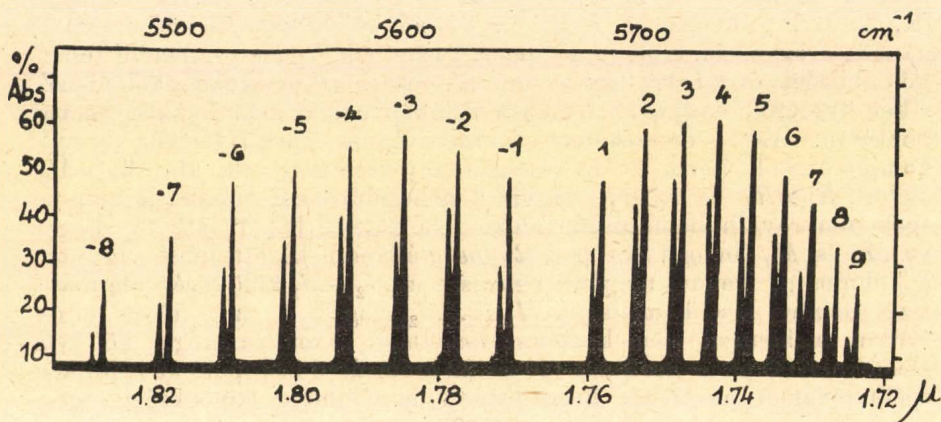
<sup>1</sup> H. Nagaoka and T. Mishima, Scient. Pap. July 14, 1930. Tokyo.



ugrás fordult elő, míg minden sávrendszer annyi sávból áll, amennyit a vibráció kvantumfeltételei megengednek és végül az egyes sávok annyi és oly vonalakat tartalmaznak (ágakra csoportosítottan), aminek a rotáció kvantumfeltételei előírnak. A magok izotópiája úgy a rotáció kvantumfeltételeinek megfelelő ú. n. rotációs spektrumon, mint pedig az ú. n. vibrációs spektrumon megmutatkozik. A legegyszerűbb rotációs spektrumok hullámszámaait az alábbi kifejezés szolgáltatja:

$$\nu = \frac{h}{8\pi^2 J'} \cdot j^2 - \frac{h}{8\pi^2 J''} \cdot (j \pm 1, 0)^2 \quad \dots \quad (III)$$

ahol  $j$  az ú. n. rotációs kvantumszám,  $h$  a Planck-féle állandó,  $J'$  ill.  $J''$  pedig molekula tehetetlenségi nyomatékai az emisszió előtti,



1. ábra.

ill. az emisszió utáni rotációs állapotban. Általában feltehető, hogy  $J = \mu \cdot r^2$ , ahol  $r$  az atómmagok távolsága,  $\mu$  pedig az atómmagok ú. n. redukált tömege:

$$\mu = \frac{1}{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}$$

ha magok tömegeit  $M_1$  ill.  $M_2$ -vel jelöljük.

Ha a molekulát alkotó egyik atómfajta izotópokat tartalmaz, úgy különböző  $M_1$ ,  $M_2$  tömegű atómmagokat tartalmazó molekulák redukált tömegei és így tehetetlenségi nyomatékai már nem lesznek egyenlőek és azok (III)-nak megfelelően különböző rotációs spektrumokat fognak emittálni.

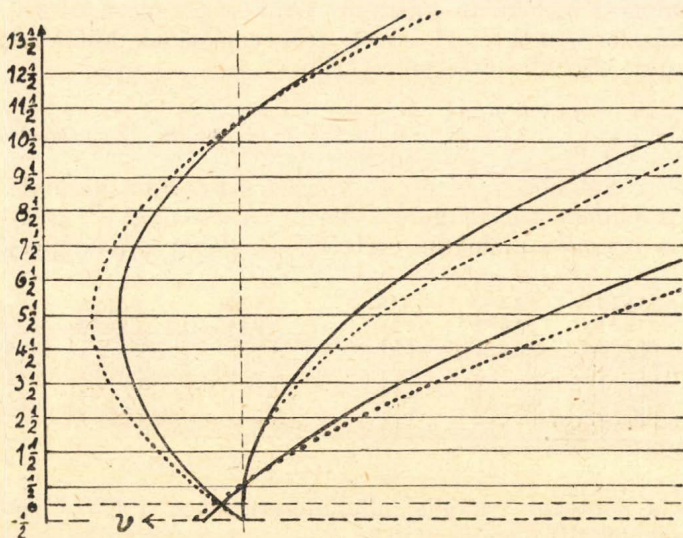
A  $HCl$  molekula rotációs szinképén a chlor izotópiája ( $Cl_{35}$  és  $Cl_{37}$ ) következtében észlelt megkettőződést az 1. ábra szemlélteti.<sup>1</sup>

Itt az abszissza tengelyre alul hullámhosszak, felül a hullámszámok, az ordináta tengelyre a sósavgáz szelektív abszorpciója van

<sup>1</sup> Ch. F. Meyer and A. A. Levin, Phys. Rev. 34, 44, 1929.



felmérve. Az egyes abszorpcióvonalak mellé írt számok a (III) formulában szereplő  $j$  rotációs kvantumszámokat jelentik. Az abszorpcióvonalak kettősek a  $H-Cl_{35}$  ill.  $H-Cl_{37}$  molekuláknak megfelelően, sőt az abszorpciók viszonylagos nagyságai megadják az izotópok százalékos arányát is. A rotációs spektrumoknak az 1. ábra szerinti ábrázolása mellett sokkal általánosabb az az eljárás, hogy a (III) egyenlet szerinti hullámszám rotációs kvantumszám összefüggést tüntetik fel. Az abszissza tengelyre kerül a  $\nu$ , az ordinátára a  $j$ . A (III) egyenlet jobb oldalának második tagjában szereplő három előjelnek megfelelően három görbét nyerünk: a  $+$  jelhez tartozót  $P$ -ágnak a 0-hoz tartozót  $Q$ -nak, a  $-$ -hoz tartozót  $R$ -ágnak nevezik.



2. ábra.

A *boroxid* molekulaszínképén észlelt izotópiát ( $B_{10}$  és  $B_{11}$ ) tünteti fel ebben az ábrázolásban a 2. kép.<sup>1</sup> A pontozott görbék a  $B_{10}$ -hez tartoznak.

Általában a nehezebb izotópot tartalmazó molekula színképvonalai mindig a sáv ú. n. nullvonala (a (III) formulában a  $j = 0$  rotációs kvantumszámhoz tartozó  $\nu$ ) felé esik.

A rotációs színképeken észlelt izotópieffektusok rendszerint csak a legnagyobb felbontóképességű spektroszkóppal észlelhetők. Sokkal nagyobbak a vibrációs színképeken észlelhető izotópia jelenségek. A vibrációs állapotok megváltozása következtében kisugárzott vagy elnyelt spektrumok egyszerűbb esetekben az alábbi, *Deslandres*-től származó formulával fejezhetők ki:

$$\nu = \omega' n' (1 - x' n') - \omega'' n'' (1 - x'' n'') \quad . . . . (IV)$$

<sup>1</sup> F. A. Jenkins Proc. Nat. Acad. Amer. 13, 496, 1927. — *Molecular Spectra in Gases*, Bull. of the Nat. Research Council, Vol. 11. Part 3. Nr. 57. Dec. 1926, 264 p. Figure 2. F. W. Loomis.



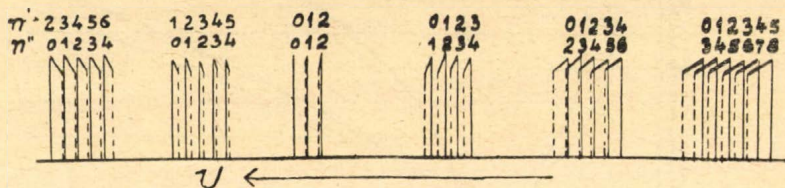
It  $n'$  ill.  $n''$  az ú. n. vibrációs kvantumszámok a vibrációs állapotban bekövetkezett változás előtt, ill. után, még  $\omega'$  ill.  $\omega''$  valamint  $x'$  és  $x''$  ú. n. vibrációs állandók. Ha rugalmas kötést tételezhetnénk fel az atómmagok között, úgy a vibrációs frekvenciát az

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$$

kifejezés szolgáltatná, ahol  $k$  a rugalmas (kvazielasztikus) erő állandója,  $M$  pedig a tömeg. Láttuk fent, hogy izotóp atómkokat tartalmazó molekulákra vonatkozólag a  $\mu$  redukált tömeg különböző. Ha a (IV) formulából a  $\mu_1$  és  $\mu_2$  redukált tömegű,  $M_1$  ill.  $M_2$  izotóp atómkokat tartalmazó molekulák vibrációs színeképének egymástól való eltolódását, másszóval megfelelő sávok frekvenciájának különbségét kiszámítjuk, úgy első közelítésben nyerjük:

$$\nu_2 - \nu_1 = \left[ \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} - \sqrt{1} \right] \left[ \omega' n' (1 - x' n') - \omega'' n'' (1 - x'' n'') \right] \quad (V)$$

Ha a különböző  $n'$  és  $n''$  vibrációs kvantumszámokhoz tartozó sávokat a hullámszám-tengelyre húzott merőlegesekkel tüntetjük elő, úgy pl. a *rézjodid* molekula esetében az alábbi képet nyerjük:



Itt a pontozott vonallal előtüntetett sávok a  $Cu_{65}$  izotópot tartalmazó molekulától származnak. Általában a vibrációs színekép esetében is a nehezebb izotópot tartalmazó molekula sávjai esnek az ú. n. nullahely (a (IV) formulában az  $n' = 0$  és  $n'' = 0$  vibrációs kvantumszámokhoz tartozó  $\nu$ ) felé.

A sávok színeképeken végzett izotópia vizsgálatok néhány eredményéről. Míg Aston tömegspektrográfus módszerével végzett kísérletek a  $C, N, O$  elemeket homogéneknek, izotópnélkülieknek jelezték, a legújabb időben sikerült spektroszkópiai úton kimutatni, hogy ezen elemek is tartalmaznak izotópokat.

A *szén* izotópiáját a  $C-C$  molekula sávok színeképén fedezték fel King és Birge.<sup>2</sup> A  $C_{12}-C_{12}$  sávonalaitól spakrum a vörös széle felé 7.5 Ångströmyire egy igen gyöngye sáv vonalai mutatkoztak: a  $C_{12}-C_{13}$  molekulái. Később sikerült kimutatni a  $C-O$  sávok színeképén a  $C_{13}-O_{16}$  molekula jelenlétét.<sup>3</sup> Természetesen a 13 atómsúlyú szénatomok száma a 12 atómsúlyúakéhoz képest igen kicsiny.

Általános érdeklődést keltett az *oxigén* izotópiájának felfedezése, melyet az ú. n. atmoszférikus oxigénsávokon találtak meg Giauque

<sup>1</sup> *Molecular Spectra in Gases*, p. 263. Figure 1.

<sup>2</sup> A. S. King and R. T. Birge, *Phys. Rev.* **34**, 376. 1929.

<sup>3</sup> R. T. Birge, *Phys. Rev.* **34**, 379, 1929.



és *Johnston*.<sup>1</sup> E kutatók az  $O_{16}-O_{16}$  molekulák sávjai mellett megtalálták még az  $O_{16}-O_{17}$  és az  $O_{16}-O_{18}$  molekulákéit is. *Babcock*<sup>2</sup>-nak sikerült többé-kevésbé pontosan megállapítani az atmoszferiában előforduló  $O_{16}$  és  $O_{18}$  atomok számának viszonyát is:  $[O_{16}]:[O_{18}]=1250:1$ .

A *nitrogén* 15 atómsúlyú izotópját a szerző<sup>3</sup> által vizsgált (kimért és sorozatokba rendezett) egyik  $NO\gamma$  sávon találta meg *Naudé*,<sup>4</sup> aki az  $N_{14}$  és  $N_{15}$  atomok számának viszonyát 700:1-nek állapítja meg. Ugyanő az,  $N_{14}-O_{16}$  és  $N_{14}-O_{18}$  molekulák sávjainak intenzitásarányából a 18 és 16 atómsúlyú oxigén atomok számának arányát 1:1075-nek határozta meg, ami tekintve a fotografikus fotometria hibaforrásait, amelyek ily nagy intenzitás különbségeknél elég tetemesek, jólegyezőnek vehető *Babcock* fenti eredményével.

Az oxigén izotópiája chemikus szempontból azért bír különösebb érdekel, mivel a nemzetközi atómsúlyskála az oxigén atómsúlyát 16-ra teszi. Ha most az oxigén keverékelem, úgy a keverék atómsúlya vétetett 16-nak. Ebből viszont az következik, hogy az  $O_{16}$  és  $O_{18}$  atómsúlyait (ha azok mennyiségének viszonyát *Naudé* szerint 1075:1-nek fogadjuk el) 15.9980-nak, ill. 17.991-nek kell felvennünk. Hasonlóképp az  $N_{14}$  atómsúlya 14.0069-nek adódik.

<sup>1</sup> W. F. Giaque and H. L. Johnston, *Nature*, **123**, 318, 831, 1929.

<sup>2</sup> H. D. Babcock, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **15**, 471, 1929. L. még: B. Mecke K. Wurm, *Zs. f. Phys.* **61**, 37, 1930.

<sup>3</sup> R. Schmid, *ZS. f. Phys.* **49**, 428, 1928.

<sup>4</sup> S. M. Naudé, *Phys. Rev.* **36**, 333, 1930. L. még: G. Herzberg *Zs. f. Phys. Ch. Abt. B.* **9**, 43, 1930.

## A glükoacetosyngon és a glükosyngaaldehyd szintézise.<sup>1</sup>

*Mauthner Nándor-tól.*

Hosszabb idő óta foglalkozom a természetben előforduló azon glükozidek szintézisével, melyek az aromás oxyketonokból származtathatók le. Így *Tauret*<sup>2</sup> a *Pinus picea*-ból egy szépen kristályosodó glükozidet különített el, amelyet *picein*-nek nevezett el. *Tauret*, szintúgy *Charon* és *Zamanos*<sup>3</sup> vizsgálatai szerint e glükozid hydrolyziskor paraoxyacetophenonra és glükózra bomlik. Több évvel ezelőtt e természetes glükozid szintézisét létesítettem<sup>4</sup> azért, hogy paraoxyacetophenont előbb acetobromglükózzal tetraacetylglükooacetophenonná kondenzáltam és e terméket hideg barytvízzel a szabad glükoziddá szappanosítottam el. (I.)

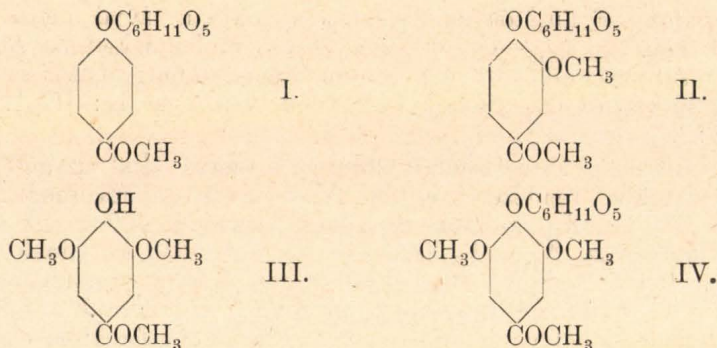
<sup>1</sup> A budapesti Pázmány Péter Tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **119**, 80; *Bull. soc. chim.* **19**, 944 (1899).

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **113**, 741.

<sup>4</sup> *Math. és Természettud. Ért.* **32**, 41 (1914); *Journ. pr. Chemie* **88**, 764 (1913).





Hasonlóképen Moore<sup>5</sup> az *Apocynum androsaemifolium* rhizomjából egy glükozidet különített el, amelyet androsinnek nevezett el. E glükozid szintézisére acetovanillont kondenzáltam<sup>6</sup> acetobromglükózzal tetra-acetylglükooacetovanillonná és e vegyület elszappanosításakor barytvízzel glükooacetovanillon képződött. E vegyületet összes tulajdonságaiban<sup>7</sup> azonosnak ismertem fel a természetes androzinnel. (II.)

Rövid ideje, hogy közzétettem<sup>8</sup> az acetosyringon (III.) szintézisét acetyl dimetylpyrogallolnak intramolekuláris atomáthelyezkedés útján. Mivel Karrer és Widmer<sup>9</sup> vizsgálatai szerint sok anthocyanidin hydrolyziskor egyik komponens gyanánt syringasavat létesít, így ugyanazon atomcsoportozatokat tartalmazza, mint az acetosyringon. Ezen okok készítették arra, hogy a glükooacetosyringon (IV.) szintézisét megkísérleljem. E célból acetosyringont vizes acetonos oldatban kondenzáltam acetobromglükózzal tetra-acetylglükooacetosyringonná. A tetraacetylszármazék elszappanosításakor hideg barytvízzel a szabad glükozid képződött. (IV.) E glükozidet még nem észlelték a természetben, de nem valószínűtlen, hogy később ott is fellelik, mivel a szintetikus termék tulajdonságai immár ismereteseek s így esetleges elkülönítése könnyebb lesz. A természetes glükozidek között több olyan terméket találtak, mint a helicint<sup>10</sup> és salinigrint,<sup>11</sup> melyek szerkezetükre nézve oxyaldehydek glükozidjei. Ugyanilyen szerkezetű vegyületek képződnek a természetes glükozidek oxidációjakor, mint a glükovanillin és a glükosyringaaldehyd. Így Körner<sup>12</sup> a *Syringa vulgaris* glükozidjának, a syringinnek oxidációjakor kaliumpermanganáttal a glükosyringaaldehydet nyerte. Mivel a syringa-aldehyd<sup>1</sup> előállítására már régebben kényelmes szintézist dolgoztam ki, megkísérleltem ezen glükozid szintézisét. A syringa-aldehydnek acetobromglükózzal való kondenzációjakor a tetra-acetylglükosyringaaldehydet kaptam. Ennek elszappanosítása szabad glükoziddá nagy kísérleti

<sup>5</sup> Journ. Chem. Soc. 95, 734 (1909).

<sup>6</sup> Mat. és Term. tud. Ért. 39 kötet. 119 (1918); Journ. pr. Chem. 95, 217 (1918).

<sup>7</sup> Mat. és Term. tud. Ért. 42 kötet. 85 l. (1925); Journ. pr. Chem. 110, 123 (1925).

<sup>8</sup> Mat. és Term. tud. Ért. 46 kötet. (1929); Journ. pr. Chem. 121, 255 (1929).

<sup>9</sup> Helv. chim. acta 10, 5 (1927).

<sup>10</sup> Ber. 14, 2097 (1881).

<sup>11</sup> Chem. Ztg. 24, 352.

<sup>12</sup> Gaz. chim. ital. 18, 210 (1888).

<sup>1</sup> Mat. és Term. tud. Ért. 31, 374 (1914); Ann. der Chem. 395, 273, (1913).



nehézségeket okozott, mert a glükóze a termékből már hideg híg barytvíz hatására is lehasadt. Végre sikerült az elszappanosítás úgy, hogy a terméket 2·5%-os ammoniakoldattal hosszabb ideig összeráztam. A szintézis útján nyert termék olvadáspontja sokkal magasabb, mint azt Körner megadta. Sajnos, Körner az általa elkülönített glükózidnek optikai állandóit nem határozta meg és így egyelőre nem lehetett megállapítani az olvadáspontok között levő különbség okát.

### Kísérleti rész.

#### Tetraacetylglükoacetosyringon.

Az alábbi vegyület előállításához szükséges acetosyringont a röviddel ezelőtt<sup>1</sup> közölt eljárás szerint állítottam elő.

2 g acetosyringont feloldottam 0·4 g nátriumhydroxydból és 35 cm<sup>3</sup> vízből készített nátronlúgban. Ezután hűtés közben, 14 és 16 C° között, lassan hozzáadtam 4 g acetobromglükóz acetonos oldatát (35 cm<sup>3</sup>) és a reakcióelegyet 5 óra hosszat szobahőmérsékleten állni hagytam. Ezután vacuumban közönséges hőmérsékleten az acetont leszívtam, a visszamaradó terméket sok vízzel elegyítettem és többszörös hideg vízzel jól kimostam. Meleg methylalkoholban feloldva, csontszénnel színtelenítettem, ezután vízzel elegyítve az acetyl-származékot kikristályosítottam. Termelés 2·1 g. Híg methylalkoholból való mégegyszeri átkristályosítás után a vegyület olvadáspontja 119—120 C°.

3·950 mg anyag adott: 7·955 mg CO<sub>2</sub>-t és 2·100 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>24</sub>H<sub>13</sub>O<sub>30</sub> képlet alapján a számított értékek: C=54·73%, H=5·70%.

Kísérletileg talált értékek: C=54·91%, H=5·90%.

A vegyület színtelen tüket képez, amelyek könnyen oldódnak alkoholban, benzolban és acetonban. A termék igen nehezen oldódik ligroinban.

#### Glükoacetosyringon.

A tetra-acetylglükózid elszappanosítása legcélszerűbben hideg barytvízzel eszközölhető; a glükózid elkülönítését alábbi módon végeztem:

3 g finomra porított tetra-acetylglükoacetosyringont 200 cm<sup>3</sup> 6%-os barytvízzel 10 óra hosszat a rázógépen erősen összeráztam. Az első 2 óra után a glükózid teljesen feloldódott és 10 óra után 0·6 g termék vált ki az oldatból, melyet leszűrtem. Ez az anyag az acetosyringon baryumsója. A leszűrt oldatba két órán keresztül széndioxidot vezettem és a kivált baryumcarbonátot Pukall-féle porcellán-hengeren való szűrés útján különítettem el az oldattól. Az oldatot vacuumban 35 C°-on majdnem szárazra bepárologtattam, a visszamaradó terméket vacuumexsikkátorban szárítottam és ezután porítottam. A porított anyagot tömény alkohollal többször kioldottam. Az első kivonat lehűlésekor a glükózid kivált. Termelés 0·5 g. Az alkoholos oldatnak bepárlása útján vacuumban 35 C°-on még

<sup>1</sup> Loc. cit.



további 0.1 g glükozidet termeltem. További tisztítás céljából a glükozidot tömény alkoholból még egyszer átkristályosítottam. Olvadáspontja 208—209 C°.

4.480 mg anyag adott: 8.780 mg CO<sub>2</sub>-t és 2.520 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 53.63%, H = 6.14%.

Kísérletileg talált értékek: C = 53.44%, H = 6.25%.

A glükozid könnyen oldódik acetonban és meleg alkoholban.

### Tetraacetylglükosyringa-aldehyd.

Az alábbi kísérletekhez szükséges syringa-aldehydet eljárásom<sup>1</sup> szerint állítottam elő.

A kondenzáció létesítésére 4 g syringa-aldehydet 1.2 g nátriumhydroxydból és 60 cm<sup>3</sup> vízből készített oldatban feloldottam és 8 g acetobromglükóz aetheres oldatával (60 cm<sup>3</sup>) 18 óra hosszat rázógéppel összerázattam. A kondenzációs termék már reakció közben kivált. Szűrés után a nyersterméket előbb híg nátronlúggal, majd vízzel jól kimostam és további tisztítás céljából methylalkoholból átkristályosítottam. Termelés 2.5 g. Az aetheres anyalúgot, a syringa-aldehyd eltávolítása végett híg nátronlúggal többször összeráztam és az aether szabad elpárolgása után még 0.1 g acetylzármazékot termeltem.

0.1725 g anyag adott: 0.3395 g CO<sub>2</sub>-t és 0.058 g H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>13</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 53.90%, H = 5.46%.

Kísérletileg talált értékek: C = 53.67%, H = 5.51%.

A tetra-acetylglükosyringaaldehyd színtelen tűkben válik ki, amelyek 158—159 C°-on olvadnak. A vegyület meleg alkoholban és benzolban könnyen, aetherben nehezen, ligroinban és petroleum-aetherben nagyon nehezen oldódik.

### Glükosyringa-aldehyd.

A fentebbi acetylzármazék elszappanosítása igen nagy kísérleti nehézségekbe ütközött, mert az elszappanosítás szokásos módon való elvégzésénél, híg baryumhydroxyddal, a glükózid teljes hydrolyzise állott be. Sok sikertelen kísérlet után végre sikerült az elszappanosítást egész híg ammoniákoldattal a rázógépen eszközölni. 1 g finomra porított acetylzármazékot 80 cm<sup>3</sup> 2.5%-os ammoniákoldattal 20 óra hosszat a rázógéppel erősen összerázattam. Kevés (0.4 g) változatlan kiindulási anyagot leszűrtem és az anyalúgot 12 mm nyomás alatt 40 C°-on bepárologtattam. A visszamaradó terméket vacuum-exsikkátorban kiszáritottam és ecetsavaethylesterrel vízfürdőn extraháltam. A még melegen szűrt oldatból kihűléskor a glükozid kikristályosodott.

0.1283 g anyag adott: 0.2461 g CO<sub>2</sub>-t és 0.0680 g H<sub>2</sub>O-t.

0.1678 g anyag adott: 0.3226 g CO<sub>2</sub>-t és 0.0906 g H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 52.32%, H = 5.63%.

<sup>1</sup> Loc. cit.



Kísérletileg talált értékek: C = 52.30%, H = 5.88%; C = 52.42%, H = 5.90%.

Az optikai analysishez a glükózid vizes oldatát használtam. Az anyag súlya = 0.1338 g, az egész oldat súlya = 10.7662 g volt. Az oldat fajsúlya 20 C°-on  $d_{20} = 1.0033$ . Nátriumfényben az oldat 1 dm hosszú csőben 20 C°-on  $\alpha = -1.6^\circ$  forgatóképességet mutatott. Ennélfogva:

$$[\alpha]_D^{20} = -12.83^\circ.$$

A vegyület könnyen oldódik vízben és alkoholban. Ecetsavaethyl-esterben a termék hidegen nehezen oldódik, ellenben melegben könnyen. Olvadáspontja 210—211 C°. A vegyület aldehydreakciókat ad és a termék a kvantitatív nitrogénmeghatározáskor teljesen nitrogénmentesnek bizonyult, amely kísérlet igazolja, hogy ezen hígítású ammoniakoldat az aldehydyökökkel nem reagál.

### Die Synthese des Glucoacetosyringons und des Glucosyringaaldehyds.

Von F. Mauthner.

Seit längerer Zeit beschäftige ich mich mit der Synthese der in der Natur sehr verbreiteten Glucoside, die sich von den aromatischen Oxyketonen ableiten. So hatte *Tauret*<sup>1</sup> aus den Nadeln der Edeltanne (*Pinus picea*) ein schön krystallisiertes Glucosid isoliert, welches er mit dem Namen Picein belegt hat. Nach den Untersuchungen von *Tauret*, sowie von *Charon* und *Zamanos*<sup>2</sup> zerfällt dieses Glucosid bei der Hydrolyse in Paraoxyacetophenon und Glucose. Vor mehreren Jahren führte ich die Synthese<sup>3</sup> dieses natürlichen Glucosids aus indem ich zunächst Paraoxyacetophenon mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoparaoxyacetophenon kondensierte und daraus durch Verseifung mit kalter Barytlauge das freie Glucosid gewann. Desgleichen hatte *Moore*<sup>4</sup> im Rhizom von *Apocynum androsaemifolium* ein Glucosid aufgefunden, welches er Androsin bezeichnete. Vor einiger Zeit stellte ich aus Acetovanillon<sup>6</sup> und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon und Acetobromglucose das Tetraacetylglucoacetovanillon dar, eine Verbindung die bei der Verseifung mit kalter Barytlauge in Glucoacetovanillon überging. Diese Verbindung erwies<sup>7</sup> sich vollkommen identisch mit dem natürlichen Glucosid Androsin. Vor kurzem teilte ich die Synthese<sup>8</sup> des Acetosyringons durch Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols mit. Da nach den Untersuchungen von *Karrer* und *Widmer*<sup>9</sup> viele Anthocyanidine bei der Hydrolyse als eine Komponente Syringasäure liefern, hienach dieselbe Atomgruppierung führen wie das Acetosyringon. Diese Gründe veranlassten mich die Synthese des Glucoacetosyringons durchzuführen. Zu diesem Zwecke kondensierte ich Acetosyringon in acetonisch-wässriger Lösung mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoacetosyringon. Bei der Verseifung mit kalter Barytlauge entstand aus der Tetraacetylverbindung das freie Glucosid. Dieses Glucosid wurde in der Natur noch nicht aufgefunden, da es aber nicht unwahrscheinlich ist, dass es auch in der Natur vorkommt, so wird es, da die Eigenschaften des synthetischen Produktes nunmehr bekannt sind, seine eventuelle Isolierung sehr erleichtern. Unter den natürlichen Glucosiden hat man auch mehrere aufgefunden, wie das Helicin<sup>10</sup> das Salinigrin,<sup>11</sup> die nach ihrer Konstitution Glucoside von Oxyaldehyden sind. Ebenso entstehen solche Verbindungen auch beim oxydativen Abbau von natürlichen Glucosiden, wie das Glucovanillin und der Glucosyringaaldehyd. So hatte *Körner*<sup>12</sup> bei der vorsichtigen Oxydation des Syringins des Glucosids von *Syringa vulgaris* mit Kaliumpermanganat den Glucosyringaaldehyd erhalten. Da ich vor einiger Zeit eine bequeme Synthese des Syringaaldehyds aufgefunden habe, so war damit die Möglichkeit gegeben, auch die Synthese dieses Glucosides zu versuchen. Bei der Kondensation des Syringaaldehyds mit Acetobromglucose erhielt ich den Tetraacetylglucosyringaaldehyd. Die Verseifung dieses Acetylproduktes zum freien Glucosid bereitete sehr grosse experimentelle Schwierigkeiten,



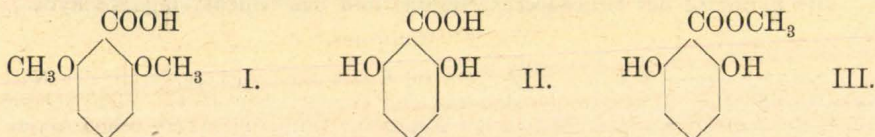
da der Glucoseresst schon durch kalte, sehr verdünnte Barytlauge abgespalten wurde. Schliesslich gelang die Verseifung durch längeres Schütteln des Acetylproduktes mit kalter 2·5%-iger Ammoniaklösung. Das synthetische Produkt zeigte einen viel höheren Schmelzpunkt, wie der von Körner angegeben. Leider hatte Körner die optischen Konstanten seines Glucosides nicht bestimmt, daher lässt sich vorläufig keine Entscheidung treffen über die Ursache der Differenz der Schmelzpunkte der beiden Substanzen. (Siehe auch Journ. für prakt. Chemie 124, 313 (1930).

Fussnoten <sup>2-12</sup> siehe im ung. Text.

## Vizsgálatok a $\gamma$ -resorcylsavról II.<sup>1</sup>

Mauthner Nándor-tól.

Rövid ideje,<sup>2</sup> hogy közzétettem a dimethyl  $\gamma$ -resorcylsav (I) egy új célszerű előállítási módját és egyidejűleg már e savnak több átalakulását is tanulmányoztam. E munkám folytatásaképen most megkísérleltem a dimethyl  $\gamma$ -resorcylsavmethylesternek, a Claisen-féle



reakció szerint, ecetsavas aethyllel való kondenzációját fémcs nátrium jelenlétében a megfelelő ketonsavvá, de sikertelenül, mert a két termék egymással nem reagált. Hasonlóképen sikertelenül végződött azon kísérlet, amelyet a 2,6-dimethoxy 1-benzonitrillel végeztem, oly célból, hogy methylmagnesiumjodidra való hatásakor a Blaise-féle<sup>3</sup> szintézis szerint a megfelelő ketont előállítsam. Itt a cyanidet változtatlanul visszanyertem. Az előző kísérleteknél, midőn megpróbáltam, hogy a dimethyl  $\gamma$ -resorcylsavból az alkylgyökök lehasítása által a  $\gamma$ -resorcylsavat előállítsam, a carboxylgyökök egyidejű kiválása közben csak resorcint nyertem. A kísérleti körülményeknek megváltoztatásával újabban sikerült a reakciót úgy eszközölni, hogy jó eredménnyel, a  $\gamma$ -resorcylsavat (II) nyerjek. Ezen eljárás nagy előnye a Lennhofer és Brunner-féle szintézissel szemben az, hogy e reakciónál nem képződik egyidejűleg az isomer  $\beta$ -resorcylsav, még pedig túlnyomó részben. Az ezen úton előállított  $\gamma$ -resorcylsavval esterifikációs kísérleteket végeztem és előállítottam a  $\gamma$ -resorcylsav még ismeretlen methylesterjét. A Meyer Viktor-féle szabály ellenére a  $\gamma$ -resorcylsavat alkohollal és sósavval 33%-nyi termeléssel esterjévé lehetett változtatni.

### Kísérleti rész.

Az alábbi kísérletekhez szükséges 2,6-dimethoxybenzolsavat a röviddel ezelőtt<sup>4</sup> megadott eljárás szerint állítottam elő, a készüléken

<sup>1</sup> A Pázmány Péter tud. egyetem II. sz. kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> Math. és Természettudományi Ért. 1929; Journ. für prakt. Chemie 121, 259 (1929).

<sup>3</sup> Compt. rendus 132, 38 (1901); 133, 299 (1901).

<sup>4</sup> Loc. cit.



eszközölt lényeges javítással. Ugyanis a cyanid elszappanosítását tömény lúggal nem porcellán, hanem rézlombikban végeztem, miáltal a reakciót sokkal megbízhatóbban lehetett végrehajtani.

A sav esterifikálásához a vegyület 13 g-ját 100 cm<sup>3</sup> tömény methylalkoholban oldottam és 15 percig sósavgázt vezettem be. Vízfürdön való hat órai melegítés után az alkoholt ledestilláltam és a visszamaradó terméket sok vízzel elegyítettem. Az elegyet aetherrel kioldottam, a kivonatot híg szódaoldattal mostam és nátriumsulfáttal szárítottam. Az aether elpárologtatása után 10·5 g ester maradt vissza, amelyet további tisztítás céljából desztilláltam. Az anyag 751 mm nyomás alatt 285—286 C°-on megy át.

A kondenzációt ecetesterrel a következőképen kíséreltem meg:

19·2 g dimethoxybenzoesavmethylestert 8·8 g ecetsavaethyllel és 2·4 g fonallá sajtolt fémes nátriummal nyolc óra hosszat vízfürdön visszafolyó hűtővel melegítettem. A reakcióterméket ezután 500 cm<sup>3</sup> vízzel elegyítettem és így egyideig ráztam. Aetherrel való kioldás után és az aetheres kivonatot 2%-os nátronlúggal többször átráztam és a fentebbi lúgos oldattal elegyítettem, majd hűtés közben híg sósavval megsavanyítva újból kioldottam aetherrel. Az aetheres oldatot tömény káliumbicarbonatoldattal összeráztam, azután megsavanyítottam, miáltal a reakciónál elszappanosodott 2,6-dimethoxybenzoesav kivált. Az aetheres oldatból 17·7 g változatlan dimethoxybenzoesavmethylestert kaptam vissza. A Blaise-féle ketonszintézist a 2,6-dimethoxybenzonitrillel a következőképpen kíséreltem meg:

5·1 g jódmethylből, 1 g magnesiumból és 50 cm<sup>3</sup> aetherből ismert módon állítottam elő egy magnesiummethyljodidoldatot. Ezután jeges vízzel való hűtés közben 5 g cyanidet 100 cm<sup>3</sup> benzolban oldva, lassacskán hozzásepegtettem és újból 50 cm<sup>3</sup> aethert adtam hozzá. A reakcióelegyet négy óra hosszat vízfürdön visszafolyó hűtővel melegítettem és ezután éjjelen át állni hagytam. Az aether leöntése után friss aethert adtam hozzá és jégre öntöttem. Ammoniumchloriddal és kénsavval szétbontottam, aetherrel extraháltam és nátriumsulfáttal szárítottam. Az aetheresoldatból csak változatlan cyanidet sikerült elkülöníteni.

A 2,6-dimethoxybenzoesav elszappanosítását a következőképen sikerült elvégezniem:

3 g 2,6-dimethoxybenzoesavat 180 cm<sup>3</sup> benzolban oldottam, hozzáadtam 11·2 g porított aluminiumchloridet és visszafolyó hűtővel két óra hosszat melegítettem vízfürdön. A lehűlt oldatot jégre öntöttem és tömény sósavval megsavanyítottam. A benzolt vízgőzzel ledestilláltam, a kihűlt oldatot redős szűrőn megsűrtem és aetherrel kioldottam. Az aetheresoldatot nátriumcarbonattal összeráztam, sósavval megsavanyítottam és újból kioldottam aetherrel. Az aether lepárlása után visszamaradó savat további tisztítás céljából kevés vízből átkristályosítottam. Termelés 1 g.

4·505 mg anyag ad ott: 9·010 mg CO<sub>2</sub>-t és 1·600 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek C = 54·54%  
H = 3·89%.

Kísérletileg talált értékek: C = 54·53%, H = 3·15%.



Ugy a víztartalmú, mint a vízmentes sav olvadáspontja nem éles, mert a sav széndioxydfejlődés közben bomlik és így az olvadás a hevítés gyorsaságától függ. Az olvadáspontokat 148 és 172 C° között észleltem. A  $\gamma$ -sav vaschloriddal tiszta kék szineződést ad, eltérőleg a  $\beta$ -savtól, amely vörös színreakciót mutat.

Összehasonlítás kedvéért a  $\gamma$ -savat a Brunner-féle eljárás szerint is előállítottam. Mivel az irodalomban nem találunk adatokat a  $\gamma$ -savnak a  $\beta$ -savtól való elválasztására, röviden közlöm ezen kísérleteim eredményét is.

20 g resorciint 40 g natriumbicarbonattal és 40 g glycerinnel a Meyer Viktor féle olajfürdőben 135 C°-ra hat óra hosszat hevítettem és egyidejűleg széndioxydot vezettem át rajta. A reakcióelegyet vízben oldottam és sósavval megsavanyítottam, majd többször aetherrel kioldottam és az aethersoldatot natriumbicarbonatoldattal kétszer összeráztam. A sósavval megsavanyított oldatot aetherrel kioldottam és az oldószer ledesztillálva a visszamaradó terméket 60 cm<sup>3</sup> vízből átkristályosítottam. A következő napig 8·7 g  $\beta$ -resorciylsav vált ki, amelyet leszűrtem. Az anyalúgot vízfürdőn porcelláncsészében 15 cm<sup>3</sup>-re bepárologtattam Erlenmeyer-lombikba öntöttem, egy napi állás után a savat leszűrtem és 5 cm<sup>3</sup> vízből újból átkristályosítottam. Így 0·4 g  $\gamma$ -resorciylsavat termeltem.

A sav esterré való átalakítására 2·6 g  $\gamma$ -resorciylsavat 50 cm<sup>3</sup> methylalkoholban oldottam, 15 percig száraz sósavgázt vezettem be és öt óra hosszat visszafolyó hűtővel vízfürdőn hevítettem. Ezután az alkohol legnagyobb részét ledesztilláltam és sok vízzel elegyítettem. Az estert néhányszor aetherrel kioldottam az aethers oldatot natriumbicarbonat oldattal összeráztam és natriumsulfattal szárítottam. Az aether lepárlása után visszamaradó ester nemsokára megdermedt és azután agyagtányéron szárítottam ki. Termelés 0·9 g. A vegyületet további tisztítás céljából híg methylalkoholból kristályosítottam át. A bicarbonatoldat megsavanyításakor 1·2 g változatlan  $\gamma$ -resorciylsav maradt vissza. Az ester 57–68 C°-on olvad. A vegyület könnyen oldódik alkoholban, aetherben és acetonban.

4·225 mg anyag adott 8·900 mg CO<sub>2</sub>-t és 1·810 mg H<sub>2</sub>O-t.

A C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 57·14%, H = 4·76%.

Kísérletileg talált értékek: C = 57·42%, H = 4·76%.

## Untersuchungen über die $\gamma$ -Resorciylsäure II.

Von F. Mauthner.

Vor kurzem theilte ich eine neue zweckmässige Darstellungsweise der Dimethyl- $\gamma$ -resorciylsäure mit und untersuchte auch schon mehrere Umwandlungen dieser Säure. In Fortsetzung dieser Arbeit versuchte ich jetzt den Dimethyl- $\gamma$ -resorciylsäuremethylester nach der Claisenschen Reaktion mittels essigsaurem Aethyl durch metallisches Natrium zur entsprechenden Ketosäure zu kondensieren, jedoch vergeblich; es trat keine Kondensation ein. Gleichfalls erfolglos verlief der Versuch durch Einwirkung von 2,6-Dimethoxy 1-benzonitril auf Methylmagnesiumjodid nach der Blaise-schen Methode zum entsprechenden Keton zu gelangen; das Cyanid wurde unverändert zurückgewonnen. Bei früheren Versuchen durch Abpal-



tung der beiden Alkyle aus der Dimethyl- $\gamma$ -resorcylsäure zur  $\gamma$ -Resorcylsäure zu gelangen, erhielt ich unter gleichzeitiger Abspaltung des Carboxyls Resorcin. Unter Verwendung von milderen Versuchsbedingungen gelang jetzt auch, diese Reaktion zu bewerkstelligen und so in guter Ausbeute die  $\gamma$ -Resorcylsäure darzustellen. Dieses Verfahren hat gegenüber dem Verfahren von Lennhofer und Brunner den grossen Vorteil, dass hierbei nicht auch die isomere  $\beta$ -Resorcylsäure entsteht, und noch dazu in überwiegender Menge. Mit der so gewonnenen  $\gamma$ -Resorcylsäure stellte ich Veresterungsversuche an und gewann den noch unbekannten Methylester. Entgegen der Victor Meyer-schen Regel liess sich die  $\gamma$ -Resorcylsäure mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 33% in den Ester umwandeln. (Siehe auch: Journ. für prakt. Chemie 124, 319 [1930]).

## Könyvismertetés.

**Organikus chemia, felsőbb tanulmányok támogatására írta dr. Zechmeister László**, a pécsi Erzsébet tudományegyetemen a chemia tanára. Az első kötet, amely 260 oldal terjedelmű, az alapismeretekkel és nyílt szénláncú vegyületekkel foglalkozik, nemrégén hagyta el a sajtót.

Mindenkinek, aki a szerves chemiai tankönyveket ismeri, be kell vallania, hogy a legnehezebb feladatok közé tartozik szerves tankönyvet írni. Kiválogatni a bonyolult anyagtömegből a lényegest, a tanulás szempontjából meggyőző példákat; megtalálni és az olvasóval érzékelteni az összefüggéseket az elszórtnak látszó megfigyelések között, az bizony nem csekélység. Ezért van az, hogy a rengeteg tankönyv között, amely eddig megjelent, bizony alig egy-kettő olyan, hogy érdeklődést kelthet az olvasóban.

Örömmel állapíthatjuk meg, hogy a szerzőnek e nehéz feladatot legyőznie fényesen sikerült. Kitűnő pedagógiai érzékkel összeválogatott anyag élvezetesen tárul az olvasó elé, nem terjengős modorban. Minden fejezet végén kérdések, amelyekre a kezdőnek csak akkor van módjában felelni, ha tényleg megemésztette a fejezetben foglalt anyagot.

Kívánjuk, hogy a második rész is minél hamarabb jelenhessen meg.

Zemplén Géza.

\*

**E. Rabinowitsch u. E. Thilo: Periodisches System, Geschichte und Theorie.** Verlag Enke. 1930.

A nagy hozzáértéssel megírt munka tulajdonképen nem tartalmazza a periodusos rendszernek a szokásos módon való ismertetését, hanem az atomszerkezetről alkotott felfogást tárgyalja és különösen azon optikai megfigyeléseket, melyek arra vezettek.

A könyv elején megtaláljuk az atomelmélet és a periodusos rendszer történetét. További 50 oldalon következik az elektron proton és rendszám tárgyalása, majd a könyv gerince (91—199 l.), melyben a szerzők úgyszólván kerülő úton a spektroszkópiai megfigyelésekre alapítva magyarázzák az atomok szerkezetét, az atomok sajátságainak periodusos függvnyszerűségét és így a periodusos rendszer fontosságát. A következő fejezetben a rendszer csoportjai szerinti sorrendben



tárgyalják a szerzők az egyes elemek spektrumait, az előbbi fejezetekben elmondottak alapján. Az utolsó 40 oldalon az ionok sajátságait, valamint az atomszerkezet és értékűség közötti összefüggést tárgyalják.

A törvényszerűségek ismertetése és bizonyítása mindenhol világosan, könnyen érthető módon van leírva úgy, hogy aki ismereteit gyarapítani akarja és a legújabb elméletekkel akar tisztába jönni, nagy haszonnal olvashatja a könyvet. A könyv stílusa élvezetes és bár az atomfizika legbonyolultabb részeit is tárgyalja, a szerzők a felsőbb matematika alkalmazását majdnem teljesen mellőzték.

\*

*H. Blitz u. W. Blitz: Ausführung quantitativer Analysen.*  
Verlag Hirzel. 1930.

A szerzők e munkájukkal pompás könyvvel gazdagították az irodalmat, amennyiben széleskörű tapasztalataik alapján útmutatást adnak a mennyiségi elemzések elvégzéséhez. Bevezetésképpen a mennyiségi vizsgálatok elvégzéséhez szükséges eszközök és anyagok felsorolása és alkalmazásuk módjainak ismertetésével kapcsolatban sok becses utasítást és tanácsot adnak.

A módszerek tárgyalásánál egyes elemek súlyszerinti meghatározásával a különböző eljárásokra találunk példákat, majd a térfogatoss elemzés ismertetése következik. Ezekután ásványok és ipari termékek elemzésénél követendő módszerek vannak kitűnően leírva. A súlypont a módszerek pontos leírásán nyugszik és ezért a könyv kiválóan alkalmas úgy a gyakorlatban működő vegyész, mint a főiskolai hallgató számára is.

**A Királyi Magyar Természettudományi Társulat kémia-ásványtani  
szakosztályának 1930. évi november hó 25.-én tartott 245. és december hó  
23.-án tartott 246. ülése.**

A 245. ülésen *Buzágh Aladár* tartott előadást „A kolloid-chemiai kutatások jelenlegi irányáról”. Az előadáshoz hozzászólt Vásárhelyi László és Putnok László.

A 246. ülésen *Schulek Elemér* tartott előadást „Kis mennyiségű ezüst jodometriás meghatározása chlorid és bromid mellett” címmel. Hozzászóltak Plank Jenő és Buzágh Aladár.



Társulatunk kiadásában megjelentek és még kaphatók a következő munkák:

BUCHBÖCK GUSZTÁV: *Physikai-chemiai mérő-módszerek*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

GSELL JÁNOS: *A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

SCHÉITZ PÁL: *A minőségi chemiai analízis módszerei* II. kiadás, Plank Jenő átdolgozásában. Kedvezményes ára 6 pengő, bolti ára 10 pengő.

VUK MIHÁLY: *Az élelmiszerek chemiai technológiája*. Kedvezményes ára 8 pengő, bolti ára 12 pengő.

WESZELSZKY GYULA: *A rádióaktivitás*. Kedvezményes ára 3 pengő 50 fillér, bolti ára 6 pengő.

ZEMPLÉN GÉZA: *Az enzimek és gyakorlati alkalmazásuk*. Kedvezményes ára 5 pengő, bolti ára 8 pengő.

KRÁLIK PÁL és SASS LORÁNT: *Technikai chemiai vizsgálati módszerek*. Kedvezményes ára 12 pengő, bolti ára 18 pengő. — A M. Ch. F. régi előfizetői (legalább 1927. évtől) 2 pengő 50 fillérért szerezhetik be.

# Huber Sándor

okl. üvegtechnikus

kémiai és tudományos laboratóriumi  
felszerelések és tanszergyártó  
intézete

**BUDAPEST I.,  
Szent Gellért tér 4.**

Pósta: Műegyetem. Telefon: LÁ. 19—09.



Bármilyen **üvegtechnikai** munka  
elkészítése.

**Ilosvay-, Winkler-féle** készülékek  
stb. mintagyűjteménye.

Analitikai készülékek  
kalibrálása.

**Hőmérők**  
**Barométerek**

Jénai üveg-, berlini és meissen  
porcellánárúk, gumidugók, gumi-  
csövek, szűrőpapírok, fémárúk  
stb. stb. **állandó raktáron.**

Speciális készülékeket gyártó  
**külföldi cégekkel**  
állandó összeköttetés, szállítás  
eredeti árakon.

**Platinatárgyak cserélése**  
**Kvarc-edények**

Bármilyen szakmai rendelés  
pontos és gyors  
lebonyolítása.

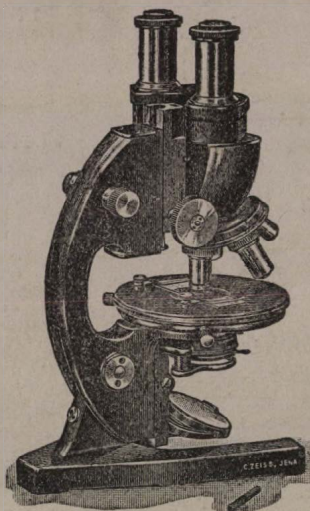
Készülékek leírása és árajánlatok az  
érdeklődők rendelkezésére állanak.



1961 MÁJ-2

1971 AUG 7

CARL ZEISS  
JENA



**80** esztendeje készíti ZEISS-gyár optikai műszereit mindenkor a legjobb szaktudás alapján, az idők folyama alatt szorgosan megvalósított tökéletesítéssel. ZEISS-művek klasszikus munkaterében: a mikroskopiában, mélyreható változtatásaival az utóbbi években elérte a tökéletesség azon fokát, hogy műszerei úgy optikai, mint mechanikai tekintetben ma a maguk nemében páratlanul állanak.

# ZEISS

## MIKROSKOPOK

minden igénynek megfelelő  
összeállításban.

Részletes katalógussal, árajánlattal  
kivánatra készséggel szolgál:

**CARL ZEISS, JENA**

magyarországi vezérképviselte:

**ifj. JURÁNY HENRIK**

**BUDAPEST, VI.**

**Andrássy-út 28. fszt.**

**Telefon: Aut. 186—17.**

CARL ZEISS  
JENA